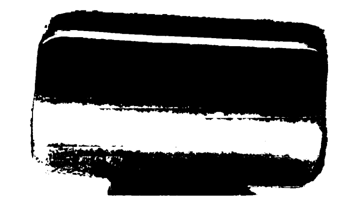
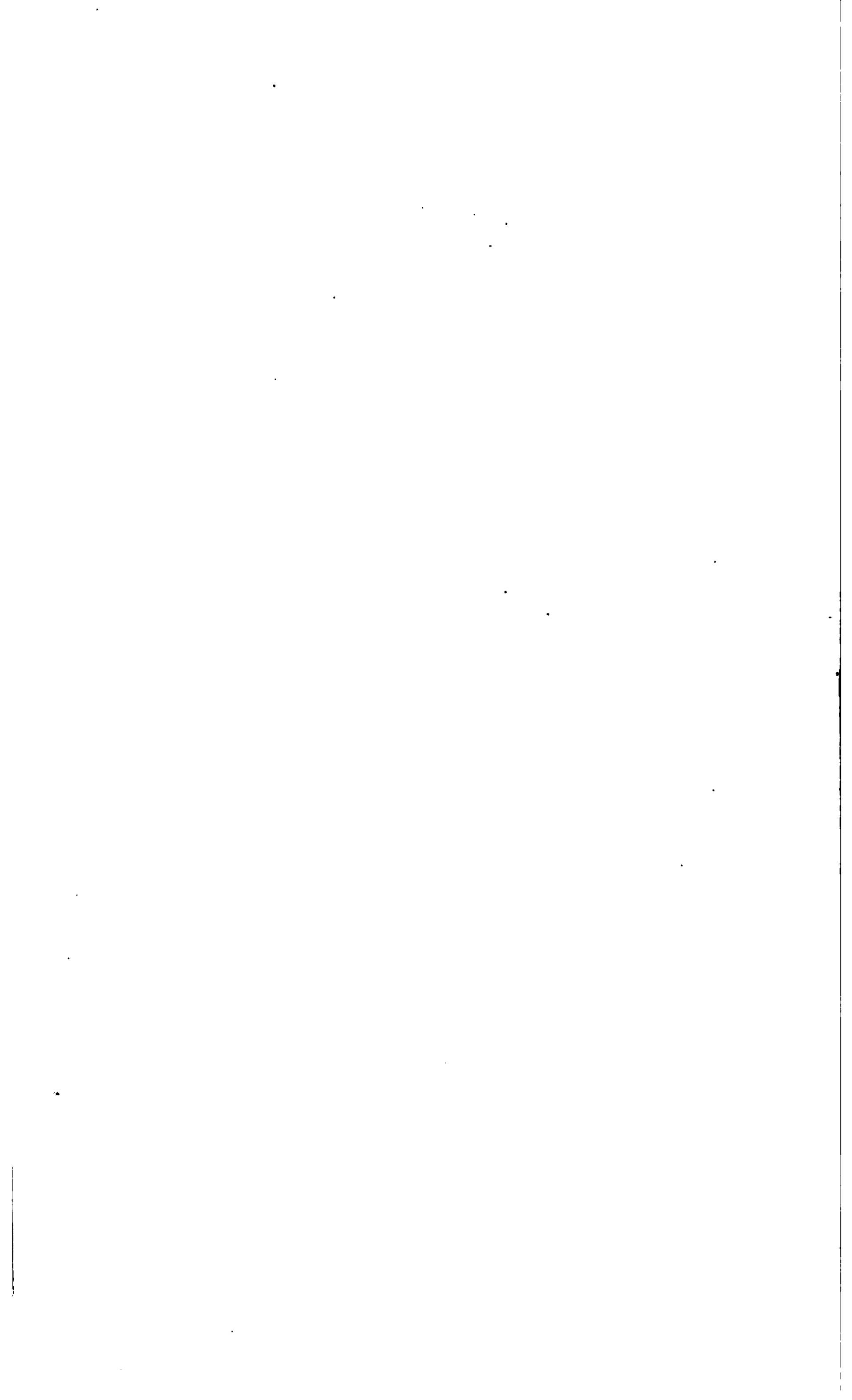








LEHRBUCH

DER

CHEMIE

VON

E. MITSCHERLICH.

ZWEITER BAND.

DIE METALLE.

VIERTE AUFLAGE.

BERLIN, 1847.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.

LEHRBUCH

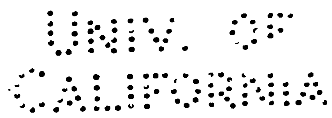
DER

CHEMIE

VON

E. MITSCHERLICH.

ZWEITER BAND.



VIERTE AUFLAGE.

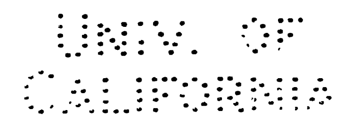
BERLIN, 1847.

BEI ERNST SIEGFRIED MITTLER.

Inhalts-Verzeichniss.

Seite

Seite



Metalle.

1. Bei den Metallen, wie bei den Metalloïden und ihren Verbindungen, bestehen die eigenthümlichen Eigenschaften einer jeden Substanz in ihrem chemischen und physikalischen Verhalten; unter dem letzteren versteht man sowohl alle Erscheinungen, welche wir der Schwerkraft und der Anziehung in kleinen Entfernungen, als die, welche wir dem Lichte, der Wärme, der Elektricität und dem Magnetismus zuschreiben. Bei vielen Metallen sind wegen ihrer Anwendung im gewöhnlichen Leben einige der physikalischen Eigenschaften, z. B. die Dehnbarkeit, die Wärmeleitung, von grofser Wichtigkeit. Ich werde bei den einzelnen Metallen, bei denen dies der Fall ist, jene Eigenschaften besonders anführen, späterhin aber dieselben in dem physikalischen Theile dieses Lehrbuchs in ihrem wissenschaftlichen Zusammenhange und in allen ihren Beziehungen abhandeln; so werde ich z. B. das Leitungsvermögen der Metalle für die Elektricität bei der Elektricität, und nicht bei den einzelnen Metallen erwähnen.

Grenze zwischen den Metallen und Metalloïden?

2. Eine strenge Grenze kann man zwischen den Metallen und Metalloïden, indem man von ihren physikalischen Eigenschaften ausgeht, nicht ziehen; denn wenn auch Platin und Wasserstoff sehr von einander verschie-

den sind, so stehen doch Schwefel, Selen, Tellur, Antimon, Phosphor und Arsenik einander so nahe, dafs man sie bald zu den Metalloïden, bald zu den Metallen zählt. Leichter als durch ihre physikalischen, lassen sich die einfachen Körper durch ihre chemischen Eigenschaften in Gruppen theilen. Bei den Metalloïden wird eine solche Gruppe von Chlor, Brom, Jod und Fluor gebildet. So kann man die Metalle in drei Gruppen theilen, nämlich in die der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, in die der Metalle der Erden, und in die der eigentlichen Metalle; aber auch hierbei finden solche Uebergänge Statt, dafs man keine strenge Grenze ziehen kann. Ausserdem kommen noch Verbindungen von Metalloïden vor, welche ganz dieselben chemischen Verbindungen eingehen, wie die Metalle und Metalloxyde, so dafs man, um nicht das Studium der Chemie zu erschweren, gezwungen ist, sie mit den Metallen abzuhandeln. So sind die Kaliverbindungen denen des Ammoniakhydrats (Ammoniumoxyds) in ihrer chemischen Zusammensetzung, Krystallform und andern Eigenschaften am ähnlichsten, und zwar entsprechen darin einem Atom Kalium (K) 2 Atome Stickstoffgas (N) und 8 Atome Wasserstoffgas (4H), Für die eigentlichen Metalle hat man ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff als Eintheilungsgrund benutzt, und edle Metalle diejenigen genannt, deren Oxyde durch blofse Temperaturerhöhung ihren Sauerstoff abgeben; dahin gehören Silber, Gold u. s. w. Unedle Metalle nannte man diejenigen, deren Oxyde nicht durch erhöhte Temperatur zerlegt werden, z. B. Blei, Kupfer u. s. w.

Metalle der Alkalien und Erden.

Eintheilung der Metalle in Gruppen.

3. Noch weniger, wie sich eine scharfe Grenze zwischen den Metalloïden und Metallen ziehen läfst, kann man die Metalle der Alkalien, der Erden und die übrigen Metalle von einander trennen und in besondere, durch ausgezeichnete Charaktere von einander geschiedene Klassen abtheilen. Obgleich jetzt die Darstellung des Kaliums und Natriums nicht viel schwieriger ist als

die des Zinks, so ist die Natur der Alkalien und Erdarten doch erst spät entdeckt worden, und dieses ist der Grund gewesen, daſs man die Alkalien und Erden von den schon zerlegten Metalloxyden trennte. Ebenso wie jeder Substanz oder chemischen Verbindung gewisse Eigenschaften zukommen, so kann man künstliche Abtheilungen zwischen den verschiedenen Metallen machen, indem man eine gewisse Anzahl dieser Eigenschaften als das Charakteristische einer Klasse aufstellt. Man könnte aber diese Abtheilungen ohne groſsen Nachtheil ganz weglassen, und die einzelnen Metalle neben einander, wie sie durch ihre, in wissenschaftlicher oder in praktischer Hinsicht am meisten wichtigen Eigenschaften zusammengehören, abhandeln, wenn es hier nicht besonders nöthig wäre, auf die schon in andern Lehrbüchern und Wissenschaften gebräuchlichen Abtheilungen und Namen aufmerksam zu machen, und den Studirenden an diese Eintheilung, worauf man sich so häufig bezieht, zu gewöhnen. Jede Classification, von welcher Art sie sein mag, hat ihre groſsen Schwierigkeiten; will man z. B. die chemischen Eigenschaften des Metalls berücksichtigen, so muſs man das Silber neben das Gold, das Blei neben das Kupfer stellen; berücksichtigt man dagegen die chemischen Eigenschaften der Oxyde, so muſs man das Silber neben das Natrium, das Blei neben Strontium und Barium stellen. Auch aus diesen Gründen ist hier die gewöhnliche Abtheilung beibehalten. Die Metalle und ihre Verbindungen werde ich nach einer solchen Reihefolge abhandeln, welche mir das Studium derselben am meisten zu erleichtern scheint und zugleich an die ältere Eintheilung sich anschlieſst. Nach jedem Metall werde ich die Oxyde desselben, die Salze, die Schwefelverbindungen, die Schwefelsalze, die Chlorverbindungen u. s. w. abhandeln.

Die Alkalien.

4. Zu den Alkalien rechnet man Kali, Natron, Lithion und Ammoniak. Die drei ersteren bestehen aus einem Metall mit Sauerstoff verbunden; das letztere, wie es in den Sauerstoffsalzen enthalten ist, aus 1 Atom

Ammoniak ($\overline{N}\overline{H}^3$) und 1 Atom Wasser ($\dot{\overline{H}}$), und ist darnach Ammoniakhydrat, $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}$, oder es besteht aus 1 Atom Ammonium, welches auf 2 Atome Stickstoff ($\overline{N}$) 8 Atome Wasserstoff ($4\overline{H}$) enthält, verbunden mit 1 Atom Sauerstoff, und ist darnach Ammoniumoxyd, $N\dot{\overline{H}}^4$. An das Ammoniak schliefsen sich die Alkalien an, welche fertig gebildet in Pflanzen vorkommen. Es ist höchst wahrscheinlich, dafs diese Alkalien aus Ammoniak und einer indifferenten Verbindung bestehen, analog den zusammengesetzten Säuren, der Benzinschwefelsäure, der Benzoësalpetersäure und ähnlichen. Schon bei dem Harnstoff, welcher aus kohlensaurem Ammoniak weniger Wasser (2C 4O 4N 12H — 4H 2O) besteht, habe ich angeführt, dafs er sich gegen Salpetersäure und Oxalsäure als eine Basis verhält. Mit dem Harnstoff kann man diese Basen am treffendsten vergleichen, da die Quantität der Säure, welche sich mit dem Harnstoff und diesen Basen verbindet, zu ihrem Stickstoffgehalt in einem ähnlichen Verhältnifs steht; dieser beträgt nämlich so viel, dafs, wenn er mit Wasserstoff zu Ammoniak verbunden wäre, er mit der Säure in den Salzen jener Alkalien entweder ein neutrales oder ein basisches Ammoniaksalz, und in den Verbindungen des Harnstoffs ein basisches bilden würde.

alkalischen und eigentlichen Erden.

5. Zu den alkalischen Erdarten rechnet man Baryterde, Strontianerde, Kalkerde und Magnesia (Talkerde), zu den eigentlichen Erdarten Thonerde, Beryllerde, Yttererde, Zirconerde und Thorerde.

Die Thonerde, das Kali, das Natron, die Kalkerde und die Magnesia bilden, mit Kieselsäure und Kohlensäure verbunden, die Hauptmasse der festen Erdrinde; mit Kieselsäure verbunden, das Glas, das Porcellan und andere Gegenstände dieser Art. Die Baryterde ist für sich und durch einige Verbindungen, welche sie eingeht, von Interesse; vom Lithion dagegen, von der

Strontianerde, Beryllerde, Thonerde, Yttererde und Zirconerde werde ich nur sehr wenig anzuführen haben.

6. Die Namen der Metalle dieser Substanzen sind aus dem Namen ihrer Oxyde, welche man viel früher als das Metall kannte, gebildet, indem man zu dem Stamm des lateinischen Namens die Endigung *um* hinzufügte; wie z. B. aus Kali Kalium, aus Natron Natrium. Für den Namen des Oxyds und den Namen des Metalles einen neuen Namen, wie bei den gewöhnlichen Metalloxyden, bilden zu wollen, und statt Kali Kaliumoxyd zu sagen, würde etwa nur dann zulässig sein, wenn man dem Anfänger einen Zersetzungsprocefs erklären wollte, sonst aber ebenso wenig passen, als wenn man für Wasser Wasserstoffoxyd sagen wollte, da die Namen der Alkalien und Erdarten, weil sie so sehr häufig vorkommen, wie andere Namen für gewöhnliche Gegenstände in die Sprache aufgenommen sind. Zu den Ausdrücken, welche häufig bei den Alkalien vorkommen, gehören: kaustisches und mildes, flüchtiges und feuerbeständiges, mineralisches und vegetabilisches Alkali. Kaustisch oder ätzend nennt man die Alkalien, wenn sie mit keiner Säure, ausser mit Wasser, verbunden sind, weil sie alsdann die Eigenschaft haben, thierische Stoffe und Theile des lebenden Organismus aufzulösen; auf die Zunge gebracht, bringen sie das Gefühl von Brennen hervor (*καυςικός*, brennend, *καίω*, ich brenne). Mild nennt man sie, wenn sie mit Kohlensäure verbunden sind; flüchtiges Alkali heifst das Ammoniak, weil es bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig ist; feuerbeständig (fix) das Kali und Natron. Vegetabilisches Alkali nannte man das Kali, weil man es aus den Pflanzen, mineralisches Alkali das Natron, weil man es aus Mineralien, besonders dem Kochsalz, erhielt. Diese Benennungen sind unpassend. Kali und Natron sind nämlich bei der Rothglühhitze flüchtig; das Kali kommt in grofser Menge auch in den Mineralien vor, im Feldspath u. a. m., und das Natron erhält man gleich-

Die Namen der Metalle der Alkalien

und der Alkalien.

falls durch Einäscherung von Pflanzen, welche am Meeresstrande wachsen. Der Name Alkali und Kali stammt aus dem Arabischen; قَلْيٌ (*kaljun*) und قِلْيٌ (*kiljun*) bebedeutet nämlich die Asche verschiedener Pflanzen, der Salicornien und andere, von قَلَى; hebräisch קלח (*kalah*), braten, rösten; *al* اَلْ ist der arabische Artikel.

1. Kalium.

Eigenschaften des Kaliums, physikalische,

7. Das Kalium ist bei + 15° weich und lässt sich kneten. Dieser weiche Zustand geht bis 55°, bei welcher Temperatur es vollständig flüssig ist; es gleicht alsdann dem Quecksilber. Bei 10° läfst es sich schneiden und hat den Glanz des polirten Silbers; bei 0° ist es spröde und zeigt eine deutliche krystallinische Textur. Bis zur Rothglühhitze erhitzt, verflüchtigt es sich, indem es ein grünes Gas bildet. Das specifische Gewicht des Kaliums ist bei 15° 0,865; es ist also, ebenso wie das Natrium, leichter als Wasser. Was das specifische Gewicht der Metalle anbetrifft, so findet ein allmähliger Uebergang vom Kalium zum Barium, welches schwerer als Schwefelsäure ist, zum Antimon, welches ein specifisches Gewicht von 6,7 hat, bis zum Platin Statt, welches ein specifisches Gewicht von 21,4 hat; das spec. Gewicht ist daher kein charakteristisches Kennzeichen für die Metalle.

chemische,

Der atmosphärischen Luft ausgesetzt, oxydirt es sich allmählig, ohne sich zu entzünden; erhitzt man es, bis es sich zu verflüchtigen anfängt, beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich und brennt mit Flamme. Auf Wasser geworfen, zerlegt es das Wasser, entzündet sich, und indem es sich rasch auf der Oberfläche des Wassers bewegt, oxydirt es sich unter fortdauerndem Brennen. Wenn die Flamme aufgehört hat, so bleibt das Kaliumoxyd als eine Kugel auf dem Wasser zurück, bei welcher, wenn ihre Temperatur etwas sinkt, dieselbe Erscheinung eintritt, welche

Statt findet, wenn man Wasser in einen glühenden Platintiegel tröpfelt; wenn die Kugel nämlich so weit erkaltet ist, dafs zwischen ihr und dem Wasser keine Schicht von Wasserdampf sich befindet, so wird sie, sobald sie mit dem Wasser in Berührung kommt und sich dadurch eine grofse Menge Wasserdampf erzeugt, fortgeschleudert. Man mufs bei der Anstellung dieses Versuchs, sobald dieser Moment eintritt, die Augen verschliefsen, weil kleine Mengen Kali, wenn sie in's Auge kommen sollten, gefährliche Verletzungen hervorbringen können.

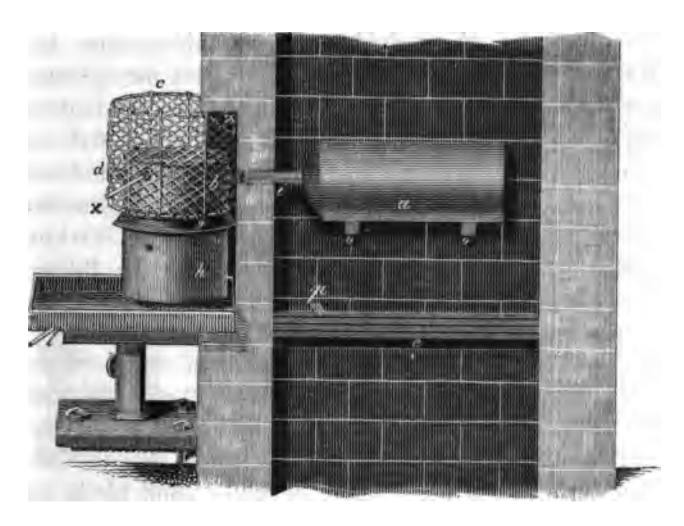
Das Kalium übertrifft alle andern Substanzen an Verwandtschaft zum Sauerstoff, so dafs es, mit oxydirten Körpern gemengt und erwärmt, diesen den Sauerstoff entzieht. Bei verschiedenen Gasarten, dem Stickstoffoxydul, dem Stickstoffoxyd u. a., habe ich erwähnt, wie man diese Eigenschaft benutzt hat, um die Zusammensetzung dieser Verbindungen zu bestimmen; beim Kiesel und Bor, wie man die Kieselverbindungen und Borverbindungen dadurch zerlegt und Kiesel und Bor darstellt, und späterhin habe ich noch andere Zersetzungen dieser Art anzuführen. Das Kohlenoxydgas wird davon noch bis zur Rothglühhitze zerlegt; bei einer höheren Temperatur dagegen zerlegt die Kohle das Kali, indem Kohlenoxydgas gebildet wird.

Darstellung des Kaliums.

8. Diese Zerlegung des Kali durch Kohle benutzt man, um in gröfserer Menge Kalium darzustellen. Bei allen Zerlegungen durch Kohle, besonders der schwer reducirbaren Metalloxyde, ist es nothwendig, dafs die Kohle auf's innigste damit gemengt sei. Bei dem kohlensauren Kali ist dieses um so nothwendiger, weil dieses schon bei der Rothglühhitze schmilzt, und bei einem unvollkommenen Gemenge also leicht der Fall eintreten kann, dafs die flüssige Masse zu Boden sinkt und die Kohle obenauf schwimmt und alsdann nur wenig mit dem kohlensauren Kali in Berührung kommt, was dagegen, wenn die Kohle in hinreichender Menge und gut mit dem kohlensauren Kali gemengt worden ist, nicht Statt findet; denn das schmelzende kohlensaure Kali zieht sich dann

in die Kohle hinein, so wie dieses mit dem Wasser der Fall ist, wenn man damit Kohle anfeuchtet. Man erreicht diese vollkommene Mengung am besten, wenn man ein vegetabilisches Kalisalz anwendet, welches, durch Hitze zersetzt, viel Kohle hinterläſst. Das wohlfeilste unter diesen Kalisalzen ist der rohe Weinstein. Man erhitzt ihn in einem Tiegel von Guſseisen, den man mit einem Deckel verschlieſst; die Fugen verschmiert man mit etwas Lehm, so daſs die Gasarten, welche sich entwickeln, entweichen können, die atmosphärische Luft aber nicht hineintreten kann. Wenn sich keine brennbaren Gasarten mehr entwickeln, ist die Operation vollendet. Man läſst nun den Tiegel rasch erkalten, zerreibt den erhaltenen Rückstand in einem Mörser und mengt ihn mit kleinen Kohlenstückchen, wovon man den zehnten Theil vom Gewichte des angewandten Weinsteins nimmt. Das Gemenge schüttet man sogleich in eine eiserne Flasche. Die eisernen Flaschen, in welchen man das Quecksilber von Idria aus verschickt, passen dazu sehr gut; doch muſs man sie vor dem Gebrauche in einem gut ziehenden Ofen bis zum Rothglühen erhitzen, damit das etwa zurückgebliebene Quecksilber verflüchtigt werde. Die Schraube, welche in der Oeffnung der Flasche eingeschnitten ist, läſst man herausfeilen und ein eisernes Rohr einschleifen. Dieses Rohr wählt man so kurz als möglich, so daſs, wenn man die Flasche in den Ofen hineingelegt und befestigt hat, es nur so viel aus der Wand des Ofens heraussteht, daſs die Vorlage *h* fest darauf gesteckt werden kann. Den zu dieser Operation passenden Ofen habe ich schon früher (Bd. I., Tiegelöfen) angeführt. Die Flasche *a* legt man auf zwei Eisenstäbe *oo*, worauf man sie mit starkem Drahte festbinden kann. Die Vorlage besteht aus einem kupfernen Gefäſse, von der Form einer ovalen Dose. Der Deckel *n* desselben geht in den untern Theil inwendig fast bis auf den Boden hinein; er ist rund herum mit einem Rande *g*, und über diesem mit

aus kohlensaurem Kali und Kohle.

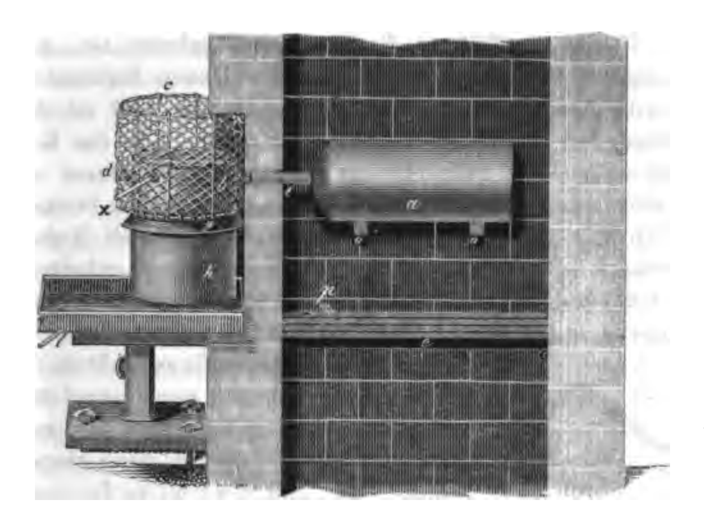


einem Netz von Kupferdraht umgeben, welches nur lose aufgesteckt ist. An dem einem Ende des Deckels ist eine Tille *b* angebracht, deren äufseres Ende aus dünnen Kupferblech besteht. Auf diese Tille ist das Rohr *i* der Flasche aufgeschliffen; das dünne eingeschnittene und etwas nach innen gebogene Kupferblech hält es durch seine Federkraft fest.

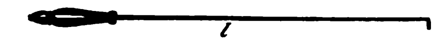


Gerade gegenüber bei *d* ist eine zweite Tille, welche mit einem Kork verschlossen wird, und bei *x* eine dritte Tille angebracht, worin man mit einem Kork ein Glasrohr befestigt. Das ganze Gefäfs stellt man auf einen Untersatz, welcher bei *l* ein Loch hat, und vermittelst Stellschrauben so gestellt werden kann, dafs das Gefäfs gut darauf steht. In dem Deckel ist noch eine Scheidewand *i* angebracht, um die Erkaltung der hineinströmenden Substanzen zu beschleunigen. In die Vorlage giefst man destillirtes Steinöl, bis ungefähr ein Drittel damit gefüllt ist. Die Länge der Flasche beträgt 11, der Durchmesser 4 Zoll; nach diesem Maafsstabe sind die übrigen Theile des Apparats gezeichnet.

9. Bei der Weifsglühhitze wird kohlensaures Kali in Kalium und Kohlenoxydgas zerlegt; bei der gewöhnlichen Temperatur und etwas darüber, wird das Kohlenoxydgas vom Kalium condensirt, und es bildet sich ein schwarzer Körper, durch dessen Zersetzung Rhodizonsäure, welche sich wiederum in Krokonsäure und andere Producte zerlegt, gebildet wird. Um die Einwirkung des Kaliums auf das Kohlenoxydgas, und die Bildung dieses Körpers zu verhüten, mufs man das Rohr *i* bis zu der Tille der Vorlage rothglühend erhalten. Sehr zweckmäfsig ist es deswegen, in die Wand des Ofens eine eiserne Platte *f* einmauern zu lassen, durch welche das Rohr *i* hindurchgeht; in dem Rohr verdichtet sich das Kalium, tröpfelt in die Vorlage herunter, und bleibt nur sehr kurze Zeit mit dem Kohlenoxydgas in Berührung. Die Abkühlung der Vorlage geschieht dadurch, dafs man Eis auf den Deckel derselben in das Netz hineinlegt, und auch den unteren Theil derselben mit Eis umgiebt; das gebildete Wasser fliefst vom Deckel über den kupfernen Rand *g* in den Untersatz, und aus diesem sogleich durch das Rohr bei *l* ab, so dafs, selbst wenn an der Vorlage eine undichte Stelle entstanden sein sollte, kein Wasser hineindringen kann. Man setzt die Vorlage an das Rohr *i*, sobald Kaliumdämpfe sich an der Mündung desselben entzünden; zuerst entweicht nämlich noch etwas Wasser und Quecksilber, welches in der Flasche als Dampf beim Erhitzen zurückgeblieben war. Ehe die Flamme herausschlägt, bemerkt man das grüne gasförmige Kalium in der Flasche. Sollte das Rohr *i* auch nicht vollkommen dicht schliefsen, so verbrennt etwas Kalium; das so gebildete Kali verstopft aber sogleich die Fugen. Ist das Rohr *i* stets glühend und findet die Abkühlung gehörig Statt, so geht häufig die Darstellung des Kaliums ohne Unterbrechung vor sich. Manchmal verstopft sich jedoch das Rohr, welches man sogleich dadurch bemerkt, dafs die Dämpfe aufhören, aus dem



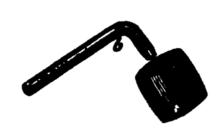
Rohre bei x sich zu entwickeln; alsdann mufs man sogleich mit einem starken Eisendraht, dessen vorderes Ende platt geschlagen und umgebogen ist, in das Rohr



i durch die Oeffnung, indem man den Kork wegnimmt, hineinfahren und die angesetzte Masse herauskratzen. An dem Drahte bezeichnet man mit einem Feilstrich l die Länge, bis zu welcher man ihn in den Apparat hineinstofsen mufs, um bis in die Flasche zu gelangen; den Feilstrich macht man aber an der entgegengesetzten Seite, nach welcher man das Ende umgebogen hat, um sich beim Herauskratzen darnach zu richten. Als Brennmaterial wendet man am besten 3 Theile Holzkohle und 1 Theil Coaks an; den Zug leitet man durch einen Schieber in den Schornstein, und durch sorgfältiges Nachstofsen der Kohlen verhindert man das Hohlbrennen. Die Entwickelung des Dampfes aus dem Rohre x dient als Leiter für das Feuern. Will man die Operation beendigen, so zieht man die Stange p, worauf der Rost ruht, heraus, und die Kohlen fallen alsdann herunter.

Destillation des Kaliums.

10. Je sorgfältiger die Operation geleitet ist, um so gröfser ist die Masse von geschmolzenen Kaliumkugeln in der Vorlage; im entgegengesetzten Fall ist die Menge der schwarzen Masse bedeutender. Um das Kalium so viel als möglich von der schwarzen Masse zu trennen, drückt man das Gemenge unter erhitztem Steinöl durch sehr feine Leinwand. Das Kalium enthält Kohle chemisch gebunden; will man es chemisch rein erhalten, und das Kalium aus der schwarzen Masse auch noch gewinnen, so schüttet man beides in ein Gefäfs von Schmiedeeisen *a*, und übergiefst es mit Steinöl; das Gefäfs verschliefst man hierauf mit einem rechtwinklig gebogenen Flintenlaufe *b*, welcher luftdicht darin eingeschliffen ist, und erwärmt es langsam in einem gut ziehenden tragbaren Windofen. Zuerst geht das Steinöl über, welches man, so wie das übergehende Kalium, in einer weiten Flasche auffängt, indem man das offene Ende des Rohrs nur wenig unter die Oberfläche des Steinöls hinuntergehen läfst, wodurch man dasselbe, wie bei der Destillation des Phosphors, bezweckt. Sobald die Temperatur der Flasche bis zur Rothglühhitze steigt, so klopft man von Zeit zu Zeit an das Rohr *b*, wodurch Kugeln von halbflüssigem Kalium in das Steinöl herunterrinnen. Fürchtet man ein Verstopfen des Rohrs, so kann man mit einem dünnen gebogenen Drahte hineinfahren.



Vermittelst der galvanischen Säule, wie ich im physikalischen Theile dieses Lehrbuchs anführen werde, und dadurch, dafs man Kalihydrat in Dämpfen über stark glühende Eisenspähne leitet, kann man gleichfalls Kalium, doch nur in geringer Menge und, verhältnifsmäfsig zur Ausbeute, mit grofsen Kosten erhalten.

Kaliumsuboxyd.

11. Wird Kalium in atmosphärischer Luft erhitzt, welche weniger Sauerstoff enthält, als hinreichend ist um Kali zu bilden, so scheint sich eine niedrigere Oxydationsstufe, ein Kaliumsuboxyd, zu bilden, welches man

jedoch bisher noch nicht rein hat darstellen können, und dessen Zusammensetzung man daher noch nicht genau kennt. Mit Wasser in Berührung gebracht, oxydirt es sich zu Kali.

Kali, $\dot{K}$.

12. Wasserfrei kann man das Kali nur darstellen, wenn man zu Kalium so viel Sauerstoff treten läfst, dafs sich Kali bildet, oder wenn man 1 Th. Kalium mit 1,4 Th. Kalihydrat zusammenschmilzt; es ist weifs, schmilzt und verflüchtigt sich in der Rothglühhitze. Mit so viel Wasser in Berührung gebracht, dafs das Hydrat gebildet wird, verbindet es sich unter Entwickelung von so viel Wärme damit, dafs das gebildete Hydrat bis zur Rothglühhitze sich erhitzt.

Kaliumsuperoxyd, $\ddot{K}$.

13. Kaliumsuperoxyd erhält man, wenn man Kalium auf einem Stückchen Chlorkalium oder auf einer silbernen Platte in einem Ueberschufs von Sauerstoff verbrennt. Es ist gelb, schmilzt, wenn es bis zum Glühen erhitzt wird, und nimmt beim Erkalten ein krystallinisches Gefüge an. An Wasserstoff, schwefelichte Säure, Stickstoffoxydul und Ammoniak, wenn es darin erhitzt wird, giebt es Sauerstoff ab. Es bildet sich gleichfalls, wenn Kalihydrat beim Zutritt der Luft eine Zeit lang im Schmelzen erhalten wird.

Zusammensetzung des Kali's.

14. Die Zusammensetzung des Kali's findet man, indem man im Chlorkalium durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd das Chlor bestimmt, und aus der Chlorverbindung die Sauerstoffverbindung berechnet, oder, indem man im schwefelsauren Kali durch Fällung mit einem Barytsalze die Schwefelsäure bestimmt, und, da in den neutralen schwefelsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3 sich verhält, aus der Schwefelsäure die Sauerstoffmenge der Basis berechnet. Nach den genauesten Versuchen sind im Kali 16,95 p. C. Sauerstoff enthalten oder 100 Theile Kalium sind mit 20,409 Theilen Sauerstoff und 100 Theile Sauerstoff mit 489,92 Kalium oder nach andern Versuchen mit 488,94 Theilen Kalium verbunden. Durch directe Verbindung

des Kaliums mit dem Sauerstoff kann man die Zusammensetzung des Kali's nur annähernd bestimmen, da es dabei sowohl mit Superoxyd, als mit Suboxyd gemengt erhalten werden kann. Das Superoxyd enthält drei mal so viel Sauerstoff, als das Oxyd.

Kalihydrat, $\dot{K}\dot{H}$.

15. Kalihydrat. Das Kaliumsuperoxyd wird noch leichter vom Wasser zersetzt, wie Mangansuperoxyd von der Schwefelsäure; übergiefst man es damit, so wird Sauerstoff ausgetrieben, und eine Verbindung von Kali und Wasser, Kalihydrat, bildet sich, so dafs also die Verwandtschaft des Wassers zum Kali sehr grofs ist. Man erhält das Kali stets mit Wasser verbunden, wenn man es aus seinen Verbindungen ausscheidet. Die Darstellung des Kalihydrats, sowohl im festen Zustande als in Wasser aufgelöst, ist von grofser Wichtigkeit, weil es bei vielen Untersuchungen angewandt wird; man gewinnt es am reinsten und am bequemsten aus dem kohlensauren Kali, dessen Darstellung und Reinigung ich gleich anführen werde. Einen Theil reines kohlensaures Kali löst man in 10 Theilen Wasser auf; ist die Auflösung nicht klar, so läfst man sie sich absetzen. Die klare abgegossene Flüssigkeit erhitzt man in einem blanken eisernen Kessel bis zum Kochen, und setzt in kleinen Mengen zu der kochenden Auflösung von Zeit zu Zeit Kalkhydrat hinzu. Wenn man zu 10 Theilen kohlensaurem Kali etwas mehr als 8 Theile reine Kalkerde (gebrannter Kalk aus Marmor, welcher mit Säuren nicht aufbraust), welche mit der hinreichenden Menge Wasser versetzt worden ist, um damit einen Brei zu bilden, nach und nach hinzugesetzt hat, indem man die Masse fortdauernd im Kochen erhält, so nimmt man ein Wenig von der Flüssigkeit, welche, wenn man sie stehen läfst, bald klar wird, und versetzt sie mit einer Säure; findet starkes Aufbrausen Statt, so fährt man mit dem Kochen fort, indem man noch so lange Kalkerde hinzusetzt, bis Säuren nur noch sehr schwaches Aufbrausen bewirken. Je weniger Wasser man nimmt, desto unvollkommner wird das

Bereitung desselben, in Wasser gelöst,

kohlensaure Kali zerlegt; obgleich selbst bei einer sehr geringen Menge Wasser stets eine Zerlegung Statt findet*). Nimmt man auf 1 Theil kohlensaures Kali 10 Theile Wasser, so braust, wenn man selbst viele Stunden lang kocht, die Flüssigkeit mit Säuren ein wenig, Kalkwasser wird davon gefällt, und Kalkerde löst sich nicht in der Flüssigkeit auf. Nimmt man dazu 50 Theile Wasser, so ist schon, wenn man eine Stunde lang gekocht hat, in der Flüssigkeit Kalkerde aufgelöst. Eigentlich bedürfen 864,92 Theile kohlensaures Kali ($\dot{K}\ddot{C}$ = 489,9 + 100 + 75 + 200 = 864,92) nur 351,94 Theile Kalkerde ($\dot{Ca}$ = 251,94 + 100), oder 10 Theile nur 4,07 Theile Kalkerde zur Zersetzung; nimmt man 6 bis 8 Theile, so geht die Operation viel rascher von Statten, was wahrscheinlich darauf beruht, dafs sich eine Verbindung von kohlensaurer Kalkerde mit Kalkerdehydrat bildet, $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Ca}\dot{H}$, in welcher die Kalkerde fester gebunden ist. Nimmt man zu viel Kalkerde, so verliert man vom Kali, welches in dem Haufwerk zurückbleibt. Ohne Anwendung einer erhöhten Temperatur kann man dem kohlensauren Kali, selbst wenn man es lange Zeit mit der nöthigen Menge Kalk in Berührung läfst und häufig umrührt, die Kohlensäure nur unvollständig entziehen. Will man das Kali in Wasser aufgelöst aufbewahren, so giefst man zuerst eine kleine Menge der heifsen Flüssigkeit in die zur Aufbewahrung bestimmte Flasche, und schwenkt sie darin herum, damit die Flasche sich erwärme und nicht springe, wenn man gleich darauf die ganze Masse hineingiefst; dieses geschieht durch einen Trichter, damit die Auflösung nirgend die innere Wand des Halses der Flasche, welche mit einem Glasstöpsel

*) Die Gegenwart von nicht mit Säuren verbundenem Kali oder Natron in einer Auflösung von kohlensaurem Kali oder Natron kann man durch salpetersaures Silberoxyd bestimmen; ist Kali oder Natron gegenwärtig, so fällt, bis dieses mit Salpetersäure gesättigt ist, Silberoxyd nieder, und nachher erst kohlensaures Silberoxyd. Man unterscheidet die Fällungen leicht durch ihre Farbe.

verschlossen wird, berühre. Das Gefäss stellt man auf ein Brett; wird es auf einen Stein gestellt, so springt es der raschen Abkühlung wegen sehr oft. Die Flasche verschliefst man mit dem Stöpsel, und am andern Tage hat sich die Auflösung vollständig geklärt, indem die kohlensaure Kalkerde und die überschüssige Kalkerde sich abgesetzt haben; in der Auflösung ist ein wenig kohlensaures Kali enthalten. Bei dem Gebrauch ist dieses höchst selten von Nachtheil; sollte dieses der Fall sein, so mufs man aus der mit 50 Theilen Wasser bereiteten Auflösung die darin aufgelöste Kalkerde durch einige Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Kali fällen. Will man diese Kaliauflösung, welche man mit dem Bodensatze aufbewahrt, benutzen, so nimmt man sie mit einer Pipette heraus; den Stöpsel beschmiert man mit etwas Talg, damit derselbe luftdicht schliefst. Die Kaliauflösung greift die glatte Glasoberfläche nicht an; da, wo das Glas angeschliffen ist, findet dieses jedoch leicht Statt.

in geschmolzenem Zustande.

16. Will man das Kali in festem Zustande sich verschaffen, so giefst man die Masse, wenn die Zersetzung erfolgt ist, in ein weites Gefäfs, auf dieselbe Weise, wie in die Flasche, und bedeckt es mit einem gut schliefsenden Deckel. Sobald die Flüssigkeit sich geklärt hat, senkt man sehr vorsichtig einen Heber hinein, bis nahe an die Oberfläche des Bodensatzes *d*, und eine silberne Schaale stellt man unter das Ende *e* des Hebers. Diese Oeffnung verschliefst man mit dem Finger, und zieht alsdann sehr langsam durch die Oeffnung *o* die Luft an. Sobald die Flüssigkeit der Oeffnung *e* sich nähert,



hert, nimmt man den Finger weg; die Flüssigkeit fliefst alsdann in die Schaale, ohne getrübt zu werden, welches besonders noch durch das Umbiegen des Endes *c* bewirkt wird, weil dadurch stets die Flüssigkeit oberhalb dieses Endes abfliefst und der Bodensatz nicht aufgerührt wird. Auf den Bodensatz kann man wieder Wasser giefsen, und die Flüssigkeit, welche man erhält, als eine verdünnte Auflösung verwenden. Man kann auch die Flüssigkeit durch einen Spitzbeutel von Zwillich filtriren; was zuerst durchgeht, ist trübe und wird wieder zurückgegossen. Beim Filtriren kann die Flüssigkeit Kohlensäure aus der Luft anziehen, und vegetabilische Substanzen aus der Leinwand, welche man vorher abbrühen mufs, ausziehen, wodurch sie braun gefärbt wird. Die Flüssigkeit kocht man rasch in der silbernen Schaale ein, und die fortdauernd entweichenden Wasserdämpfe verhindern alsdann, dafs Kohlensäure zur Flüssigkeit kommen kann. Das Kali dampft man bis nahe zur Rothglühhitze ab, es schmilzt alsdann wie Oel. Hat sich kohlensaures Kali während des Abdampfens gebildet, so schwimmt dieses auf dem Kali, und man kann es, da es bei der Temperatur, wobei das Kali schmilzt, noch nicht flüssig wird, durch Abschäumen mit einem silbernen Löffel davon trennen. Beim Erkalten erstarrt das Kali zu einer krystallinischen Masse, welche man zerschlägt und in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt.

Käufliches Kali durch Alkohol gereinigt.

17. Im Handel erhält man Kalihydrat, welches man zu vielen Zwecken von fremden Beimengungen leicht reinigen kann; es enthält gewöhnlich so viel kohlensaures Kali, dafs es durch Schmelzen und Abschäumen nicht davon getrennt werden kann. Man übergiefst es mit wasserfreiem Alkohol, und wenn es eine Zeit lang damit gestanden hat, so hat sich ein fester Bodensatz gebildet, welcher aus Chlorkalium, schwefelsaurem Kali und andern Kalisalzen besteht; über diesem steht eine ölartige Flüssigkeit, welche eine Auflösung von kohlensaurem

Kali in Wasser ist. Die darüber stehende Flüssigkeit besteht aus einer Auflösung von reinem Kali in Alkohol, welchen man durch Abdampfen verjagen kann. Man kann auch die Auflösung in Alkohol zu vielen Versuchen anwenden.

Eigenschaften des Kalihydrats.

18. Das Kalihydrat hat ein spec. Gewicht von 2,1. Es schmilzt noch vor der Rothglühhitze; stärker erhitzt, verflüchtigt es sich vollständig als Kalihydrat. Man kann das Wasser nur davon trennen, wenn man eine stärkere Säure zusetzt, wenn man es z. B. mit geschmolzener Borsäure erhitzt; 100 Th. Kalihydrat geben alsdann 16 Th. Wasser ab. Das Wasser und das Kali enthalten folglich in dieser Verbindung gleiche Mengen Sauerstoff. Löst man Kalihydrat in sehr wenig heifsem Wasser auf, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung, welche mehr Wasser enthält, in grofsen Krystallen, $\dot{K}+5\dot{\bar{H}}$, heraus, die rasch an der Luft zerfliefsen. Diese zweite Verbindung, welche das Kali mit dem Wasser eingehen kann, ist der Grund, weswegen bei der Auflösung des geschmolzenen Kalihydrats in Wasser sich Wärme entwickelt, wodurch, wenn man wenig Wasser anwendet, die Auflösung bis zum Kochen erhitzt wird. Das zweite Hydrat dagegen, $\dot{K}+5\dot{\bar{H}}$, löst sich im Wasser unter Temperaturerniedrigung auf.

Der Luft ausgesetzt, zerfliefst das Kalihydrat sehr schnell, indem es zuerst Wasser und dann Kohlensäure anzieht. Das wässerige Kali löst animalische Substanzen auf, z. B. die Hornsubstanz. Man wendet es aus diesem Grunde in der Chirurgie als Aetzmittel an, um besonders in die Tiefe zu ätzen. Um es sicher und bequem anwenden zu können, giefst man das Kali, wenn man es so stark erhitzt hat, dafs es wie Oel fliefst, in eine Form; diese besteht aus zwei eisernen Platten *a*, *b*, welche durch den Bügel *e* und die Schraube *d* an einander geprefst werden, und die man, wenn man die Schraube löst, wieder von einander trennen kann. In jeder Platte ist eine An-

zahl Rinnen *cc*, wovon zwei gegenüberstehende einen hohlen Cylinder bilden; die oberen inneren Kanten der Platten sind nach den Rinnen zu etwas abgeschrägt, wodurch ein Eingufs gebildet wird. Das Kalihydrat, welches man auf diese Weise in Stangen erhält, nennt man *kali causticum in baculis* oder *lapis causticus chirurgorum*. Die Auflösung des Kalihydrats pflegt man auch Seifensiederlauge zu nennen, weil das Kali die Oele und Fettarten zersetzt, und dadurch Seifen gebildet werden. Eine Auflösung, welche durch organische Substanzen verunreinigt ist, erhält durch Zersetzung derselben den bekannten unangenehmen Geruch der gewöhnlichen Lauge. Mit Kieselerde geschmolzen, verbindet es sich damit; man darf das Kali daher nicht in gläsernen oder porzellanenen Gefäfsen entwässern oder schmelzen.

Kohlensaures Kali, $\dot{K}\ddot{C}$.

19. Kohlensaures Kali. Dieses wichtige Salz erhält man aus der Asche der Pflanzen, welche das Kali aus dem Boden aufnehmen. Hauptbestandtheil des fruchtbaren Bodens und eine nothwendige Bedingung für den Wachsthum der meisten Pflanzen ist nämlich der Thon, welcher darin mit verschiedenen Substanzen gemengt vorkommt, wie ich bei der Zusammensetzung der Erdoberfläche weitläufiger anführen werde; in jedem Thon, welcher auf Kali untersucht worden ist, hat man stets Kali gefunden, und manchmal bis zu 4 p. C. *). Aus dem

*) Wenn man Thon mit Schwefelsäure übergiefst, und damit die Schwefelsäure auf einem heifsen Sandbade eintrocknen läfst, so wird der Thon schon so weit dadurch zersetzt, dafs, wenn man Wasser auf die Masse giefst und die filtrirte Auflösung eindampft und zum Krystallisiren hinstellt, man Krystalle von Alaun erhält; sowohl der Thon, welcher noch die Form des zersetzten Feldspaths hat, als der Thon der verschiedenen Formationen des Uebergangs- und

ausgeprefsten Safte der Pflanzen kann man, wie ich gleich beim zweifach-kleesauren und zweifach-weinsauren Kali anführen werde, Verbindungen von Kali mit verschiedenen Säuren, von denen der gröfste Theil aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht, darstellen. Verbrennt man diese Verbindungen, so erhält man kohlensaures Kali mehr oder weniger mit etwas kohlensaurem Natron gemengt, so wie man auch sehr oft im Thon etwas Natron findet. Aufser diesen Salzen enthalten die Pflanzen noch Chlorkalium, Chlornatrium, Kieselsäure (welche z. B. bei den Gräsern und beim Bambusrohr auf eine ausgezeichnete Weise die oberste Schicht des Stammes der Pflanze bildet), etwas Magnesia, Kalkerde, oxydirtes Eisen und Mangan, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Substanzen, welche beim Verbrennen nicht als Gase fortgehen, findet man natürlich in der Asche der Pflanzen wieder. Sträucher geben dem Gewichte nach dreimal, und Kräuter fünf-Mal mehr Asche als Bäume, Zweige mehr als Holz, Blätter mehr als Zweige, — Erscheinungen, welche beweisen, dafs die Substanzen der Asche hauptsächlich von Verbindungen, welche im Safte der Pflanzen enthalten sind, herrühren.

Zusammensetzung der Pflanzenasche.

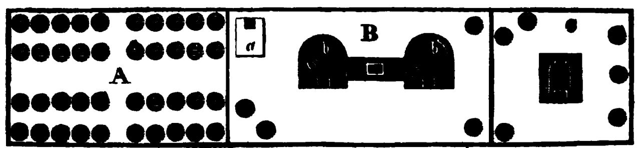
20. An Asche giebt die Eiche, die Fichte und Tanne 0,4 p. C.; nach andern Versuchen die Eiche 1,2, die Buche 0,58, die Weinrebe 3,4, die gemeine Nessel 10,6, die gemeine Distel 4,0, das Farrenkraut 5,0 p. C. u. s. w. An in Wasser löslichen Salzen sind in der Asche der Eiche 15 p. C., der Buche 24 p. C., der Linde 11 p. C., der Birke 16 p. C., der Tanne 17 p. C., und der Fichte 14 p. C. In 100 Theilen der in Wasser löslichen Bestandtheile der Asche dieser Hölzer hat man gefunden:

Flötzgebirges, wie der der jüngsten Bildungen der Umgebungen von Berlin, enthält so viel Kali, dafs man es noch auf diese Weise nachweisen konnte.

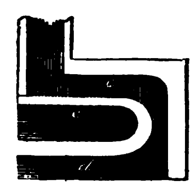
		Eiche.	Buche.	Linde.	Birke.	Tanne.	Fichte.	Weinrebe.
Kohlensäure	=	28,4	22,4	28,2	17,0	30,2	30,0	25,8
Schwefelsäure	=	5,9	7,3	7,6	2,3	3,1	2,5	7,6
Chlorwasserstoffsäure	=	4,0	5,2	1,8	0,2	0,3	0,2	1,5
Kali, gemengt mit etwas Natron	=	60,7	64,1	60,7	79,5	65,4	67,3	65,7
Kieselsäure	=	1,0	1,0	1,7	1,0	1,0		

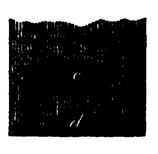
Gewinnung der Pottasche.

21. Durch Eindampfen der in Wasser löslichen Bestandtheile der Pflanze erhält man die Pottasche; nur in Ländern, wo das Holz und der Dünger wenig Werth haben, kann man sie mit Vortheil darstellen. Im preufsischen Staat erhält man sie gröfstentheils aus Rufsland; je nachdem man an Holz oder andern vegetabilischen Substanzen Ueberflufs hat, werden auch dort verschiedene Materialien zum Verbrennen angewandt. Um ein Beispiel der Bereitungen derselben anzuführen, will ich die Methode angeben, welche man auf den grofsen Landgütern in der Nähe von Kiew anwendet. Zur Fabrication der Pottasche wird dort die Asche angewandt, welche man bei den technischen Gewerben auf den Landgütern gewinnt: bei der Bierbrauerei, der Branntwein-Fabrication etc.: der gröfste Theil wird aber von den Bauern geliefert, welche verpflichtet sind, dem Gutsherrn eine bestimmte Menge Asche abzuliefern. Die Asche, welche nach und nach im Winter und Sommer gewonnen und in ein Loch auf dem Hofe geschüttet wird, ist schlecht; die Asche dagegen, welche man im Frühjahr und Herbst durch Verbrennen des Unkrauts auf einmal gewinnt, ist sehr gut. Diese Asche wird unter einem Dache aufbewahrt und Ende Mai verarbeitet. Das Arbeitshaus besteht aus einer Strohhütte, worin drei Abtheilungen *ABC* gemacht werden. In der Abtheilung *A* stehen die Gefäfse zum Auslaugen, wozu man Theertonnen verwendet,



welche in zwei Hälften gesägt werden; diese werden zur Hälfte mit Asche gefüllt, worauf vermittelst Leitungsrinnen Wasser gepumpt wird. Wenn das Wasser 24 Stunden darauf gestanden hat, so wird es in ein grofses gemauertes Bassin *a* gebracht, und auf die Asche wird noch einmal Wasser gegossen, welches man aber länger darauf stehen läfst, und alsdann auch in das Bassin bringt; hierauf wird zum dritten Male Wasser auf die Asche gegossen, und diese damit stark angerührt. Die Flüssigkeit, welche man alsdann erhält, wird in Gefäfse gegossen, worin frische Asche eingefüllt worden ist. Den Rückstand wirft man aus den Gefäfsen heraus, und füllt sie von Neuem mit Asche. Aus dem grofsen Reservoir *a* wird die Auflösung in kupferne Kessel *bb*, von 8—10 Fufs Durchmesser und 2—3 Fufs Tiefe, hineingepumpt und abgedampft. Die Feuerung geschieht mit Stroh, welches unter der Pfanne brennt, und der Rauch entweicht durch einen Schornstein, welcher in der Mitte zwischen beiden Pfannen angebracht ist; anfangs wird stark, nachher mit Vorsicht gefeuert, und die Flüssigkeit dann auch fortdauernd umgerührt. Wenn die Lauge gehörig concentrirt worden ist, wird sie in hölzerne Bottiche gebracht, in welchen man sie erkalten läfst, indem man sie einige Male des Tages umrührt. Aus diesen Bottichen nimmt man die Krystalle, welche sich bilden und braun aussehen, mit einem Siebe heraus und wirft sie in Kasten. Was nicht krystallisirt, wird in das grofse Reservoir *a* zurückgeschüttet.





Die Krystalle werden in einem Ofen, welcher einem Backofen ähnlich ist und aus Steinen aufgemauert wird, entwässert (calcinirt); dieser Ofen steht in der Abtheilung *C*. In dem gewölbten Raum *c* und unter demselben in *d* macht man Feuer an. Ist der Ofen gehörig heifs, so nimmt man aus dem gewölb-

ten Raume *c* das Feuer heraus und schüttet die Krystalle hinein; das Feuern unterhalb in *b* setzt man fort. Der Raum c wird von unten und oben erwärmt, und oberhalb des Raumes *c* ist ein Schornstein, wodurch der Rauch entweicht. Die Pottasche nimmt zuerst eine rothe, dann eine bläuliche und zuletzt eine weifse Farbe an; man läfst sie alsdann erkalten und füllt sie zum Verschicken in Fässer. So unvollkommen diese Methode auch ist, so ist sie doch in einem Lande, wo die kupfernen Kessel mehr Werth haben als das ganze Gebäude, und wo man aus der Asche des zur Verbrennung angewandten Strohs und der Reiser das Brennmaterial bezahlt erhält, sehr vortheilhaft. Da der Transport der Asche mehr kosten würde als der der Gefäfse, so pflegt man diese von einem Landgute zum andern zu bringen. An andern Orten dampft man die Auflösung, welche man durch Ausziehen der Asche mit Wasser erhalten hat, in eisernen Pfannen zur Trockne ein, und erhitzt die feste zurückgebliebene Masse in einem Flammenofen.

Gehalt der Pottasche an kohlensaurem Kali.

22. Für die Anwendung der Pottasche ist es von Wichtigkeit, den Gehalt derselben an reinem kohlensauren Kali zu bestimmen; man findet ihn, indem man ermittelt, wie viel Schwefelsäure eine gewogene Menge Pottasche zur Neutralisation bedarf: 864,92 Theile reines kohlensaures Kali werden durch 613,67 Theile, oder 141 Theile durch 100 Theile concentrirte Schwefelsäure gesättigt. Um diese Probe auszuführen, macht man sich eine Probeflüssigkeit von verdünnter Schwefelsäure, indem man zu 12 Theilen Wasser 1 Theil concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt; von dieser Flüssigkeit giefst man in ein Probeglas, worin etwas mehr als 50 Grammen Wasser hineingehen, so viel hinein, dafs es fast damit gefüllt ist. Man löst nun 5 Grammen geschmolzenes kohlensaures Kali in Wasser auf, und setzt zu der Auflösung etwas Lackmustinctur hinzu; darauf giefst man so viel von der Säure hinein, bis die Flüs-



sigkeit weinroth geworden ist, welches eintritt, wenn das einfach-kohlensaure Kali in zweifach-kohlensaures umgeändert worden ist, und ein Ueberschufs von Kohlensäure in der Flüssigkeit enthalten ist. Der rothe Strich, welchen man auf Lackmuspapier mit dieser Flüssigkeit macht, wird beim Trocknen wieder blau, indem die Kohlensäure, welche die Röthung bewirkte, entweicht. Zu der weinrothen Flüssigkeit tröpfelt man dann sehr vorsichtig so viel Schwefelsäure, bis der rothe Strich auf Lackmuspapier beim Trocknen roth bleibt; die weinrothe Farbe der Flüssigkeit ist alsdann in eine ziegelrothe umgeändert worden. Am Probeglas bemerkt man, wie viel man von der verdünnten Säure verwandt hat, und theilt den Raum, den sie einnahm, in 100 Theile, dem Maafse nach. Von der Pottasche, welche man untersuchen will, wiegt man 5 Gramm ab, und sättigt mit der Probeflüssigkeit, vermittelst des Probeglases die Auflösung derselben auf die angeführte Weise. Da man so viel Pottasche nimmt, als man vorher kohlensaures Kali genommen hatte, so geben die Maafstheile der verdünnten Säure, welche man zusetzen mufs, den Gehalt der Pottasche in p. C. an; mufs man 60 Theile von der Säure zusetzen, so enthält sie 60 p. C. kohlensaures Kali und 40 p. C. fremde Bestandtheile. Andere Mittel, den Gehalt der Pottasche an kohlensaurem Kali zu bestimmen, z. B. die Anwendung von Marmor, werde ich später anführen.

Der Gehalt der Pottasche ist natürlich nach der gröfseren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Darstellung angewandt worden ist, verschieden; die entwässerte russische Kronasche enthält 82 p. C., und die käufliche wasserhaltige 73 p. C. kohlensaures Kali.

Reinigung derselben.

23. Aus der Pottasche kann man sich kohlensaures Kali für verschiedene Zwecke hinreichend rein verschaffen, wenn man auf 1 Theil Pottasche 1 Theil Wasser giefst, sie einige Tage damit stehen läfst, indem man sie von Zeit zu Zeit umrührt und zuletzt abgiefst; der

grösste Theil der fremden Beimengungen, insbesondere das schwefelsaure Kali, bleibt alsdann ungelöst zurück. Die Auflösung dampft man ein, bis die Flüssigkeit von dem sich ausscheidenden Salze trübe zu werden anfängt, und läfst sie unter fortdauerndem Umrühren, um kleine Krystalle von kohlensaurem Kali zu bilden, erkalten; man trennt darauf die Krystalle durch Filtriren vermittelst eines Spitzbeutels, und indem man sie mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Kali etwas abwäscht, von der Mutterlauge, worin kieselsaures Kali und das Chlorkalium aufgelöst bleiben. Die Krystalle entwässert man bei gelinder Wärme, löst sie in kaltem Wasser wieder auf, wobei noch Kieselsäure zurückbleibt, und dampft die Auflösung wieder zur Trockne ab.

Darstellung von reinem kohlensaurem Kali.

24. Reiner, als auf diese Weise, erhält man das kohlensaure Kali, wenn man gereinigtes zweifach-weinsaures Kali (gereinigten Weinstein) in einem Tiegel aus Gufseisen bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, und die zurückbleibende Masse, welche aus kohlensaurem Kali und Kohle besteht, entweder mit Wasser auszieht, oder an der Luft Wasser anziehen läfst und dann filtrirt. Die filtrirte Auflösung wird zur Trockne abgedampft, in gleichen Theilen kalten Wassers wieder aufgelöst, filtrirt und wieder zur Trockne verdampft. Aber auch dieses kohlensaure Kali enthält Kieselsäure, jedoch weniger als dasjenige, welches man durch Glühen von zweifach-kohlensaurem Kali erhält. Läfst man Weinstein und Salpeter zusammen abbrennen, so enthält das kohlensaure Kali salpetrichte Säure; trägt man das Gemenge in einen erhitzten Tiegel ein und läfst es verpuffen, so enthält es Cyankalium. Am reinsten erhält man es, wenn man das durch Glühen von Weinstein bereitete kohlensaure Kali mit Oxalsäure sättigt, und dieses, indem man noch eben so viel Oxalsäure zusetzt, in zweifach-oxalsaures Kali umändert, welches man durch Umkrystallisiren reinigt und dann glüht. Wegen der grofsen Schwierigkeit, reines kohlensaures Kali und folglich auch reines Kali dar-

zustellen, sind für wissenschaftliche Untersuchungen das kohlensaure Natron und das Natron, welche man sehr leicht rein erhält, vorzuziehen.

Eigenschaften desselben.

24. Das kohlensaure Kali schmeckt scharf, wirkt aber nicht ätzend, deswegen nannte man es mildes Alkali. Es ist in wenig Wasser löslich; der Luft ausgesetzt, zerfliefst es zu einer ölartigen Flüssigkeit (*oleum tartari per diliquium*). Wenn man die Auflösung desselben durch Abdampfen sehr concentrirt und dann erkalten läfst, erhält man es in Krystallen, $\dot{K}\ddot{C}+2\dot{H}$, welche 20 p. C. Wasser enthalten. Die primitive Form der Krystalle gehört zu derselben Klasse, wie die der Krystalle des kohlensauren Natrons, die Winkel sind jedoch sehr verschieden.

Zweifach-kohlensaures Kali, $\dot{K}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$. Darstellung.

25. Zweifach-kohlensaures Kali. Man erhält diese Verbindung, wenn man das neutrale kohlensaure Kali in wenig Wasser auflöst und von der Auflösung Kohlensäure absorbiren läfst. Recht leicht kann man es darstellen, wenn man beim Branntweinbrennen das Gefäfs, worin die Flüssigkeit gährt, dicht mit einem Deckel verschliefst, und die sich entwickelnde Kohlensäure durch die Auflösung, welche man in ein Fafs giefst, strömen läfst; man kann auch Schalen mit der Auflösung auf Gestellen in das Fafs nahe der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit stellen. Das zweifach-kohlensaure Kali, welches nur in 4 Theilen kalten Wassers löslich ist, sondert sich in Krystallen ab; diese werden in kochendem Wasser aufgelöst, wovon 6 Theile Salz 5 Theile bedürfen. Beim Erkalten der Auflösung erhält man sie rein, wenn man reines kohlensaures Kali angewandt hat; enthielt es Kieselsäure, so ist diese ihnen gleichfalls beigemengt. Leitet man in die poröse Masse, welche man durch Verkohlen von Weinstein erhält, und die man mit etwas Wasser anfeuchtet, Kohlensäure hinein, so wird diese so rasch und vollständig absorbirt, dafs eine starke Erhitzung dabei Statt findet, welche so lange dauert,

bis die Bildung des zweifach-kohlensauren Salzes vollendet ist.

Die Krystalle, $\dot{K}\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$, enthalten 9 p. C. Wasser. Sie verändern sich nicht an der Luft; die Auflösung derselben bläut das Lackmuspapier nur schwach. Durch Kochen der Auflösung, wenn man dieses nicht lange fortsetzt, verliert es nur wenig Kohlensäure, und geglüht ändert es sich in das einfach kohlensaure Salz um. Es enthält doppelt so viel Kohlensäure, wie das neutrale Salz; dieses Verhältnifs kann man leicht und schnell ermitteln. Man nimmt gleiche Gewichtsmengen des zweifach-kohlensauren Salzes, und glüht die eine Menge; bringt man sie nun in ein getheiltes Rohr, welches mit Quecksilber gefüllt und damit abgesperrt ist, und in welches man Salzsäure hat hineintreten lassen, so entwickelt die ungeglühte Menge gerade doppelt so viel Kohlensäure als die geglühte. Kocht man eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Kali sehr lange, so enthält sie zuletzt einfach-kohlensaures Kali. Anderthalb-kohlensaures Kali scheint nicht zu existiren.

Eigenschaften desselben.

26. Salpetersaures Kali, Salpeter. Der Salpeter wird fertig gebildet in der Natur gefunden und auch durch Kunst erzeugt. Die künstliche Erzeugung beruht darauf, dafs man animalische stickstoffhaltige Substanzen in Berührung mit kohlensauren Salzen, deren Basen zu den stärksten gehören, also mit kohlensaurem Kali oder kohlensaurer Kalkerde, welche durch ihre Verwandtschaft zu der sich bildenden Salpetersäure die Bildung derselben veranlassen, dem Zutritt der atmosphärischen Luft aussetzt. Zuerst bereitet man sich die sogenannte Salpetererde, indem man gewöhnliche fruchtbare Erde mit Mist auf's Innigste mengt. Diese Erde breitet man nachher auf einem Boden von festgestampftem Thon aus, welchen man mit einem Dache versieht, damit der Regen die Salpetererde nicht auswasche und der Salpeter sich nicht in den Boden ziehe. Von Zeit zu Zeit übergiefst man die Erde mit Pferdeharn oder Mistjauche; enthält

Salpetersaures Kali, $\dot{K}\ddot{\ddot{N}}$. Darstellung des Salpeters.

die Erde keinen kohlensauren Kalk, so setzt man reinen kohlensauren Kalk oder Mergel oder ausgelaugte Holzasche, worin kohlensaure Kalkerde mit andern Substanzen gemengt ist, hinzu. In Preufsen schichtete man aus der Salpetererde Mauern auf, die an einander gelehnt eine Terrasse bildeten; sie wurden fortdauernd feucht erhalten, indem sie hauptsächlich mit Pferdeharn übergossen wurden; was abflofs, sammelte sich in einer hinter der niedrigsten Mauer befindlichen Vertiefung an und wurde zurückgegossen. Die höchste Mauer war dem gewöhnlich wehenden Winde zugekehrt. Da auf dieser Seite die Verdampfung Statt fand, so zog sich nach und nach der gebildete Salpeter dorthin; hatte sich genug darin angesammelt, so wurde von dieser Seite ein Theil weggenommen und ausgelaugt. Was ungelöst blieb, wurde mit Mist und neuer Erde gemengt und an die niedrigste Wand der Mauer angelegt. Aufserdem gewinnt man in Frankreich Salpeter aus altem Schutt und Bausteinen, in welchen sich Salpeter gebildet hat, oder aus der Erde von Pferdeställen; dieser Schutt und die Erde wird von sogenannten Salpetergräbern aufgesucht.

Vorkommen desselben in der Natur.

27. Der gröfste Theil des Salpeters, welcher in der Natur vorkommt, bildet sich sehr wahrscheinlich auf ähnliche Weise. In Preufsen erhält man ihn jetzt, da die angeführte Methode zu kostbar ist, aus Ostindien, wo er an vielen Orten gewonnen wird; so wittert z. B. aus dem Boden in der Provinz Coimbetore, von Coimbetore bis zu den Grenzen von Malabar, an einigen Stellen Kochsalz, an anderen Salpeter heraus. Der Boden, wo der Salpeter gesammelt wird, ist steinig; er wird in der heifsen Jahreszeit gesammelt, indem die Auflösung, womit der Boden getränkt ist, verdampft, sich durch Capillarattraction in die Höhe zieht, und der Salpeter ganz so wie beim Kriechen (Efflorresciren) der Salze an die Oberfläche kommt. Die salzhaltige Erde wird abgekratzt, ausgelaugt und zweimal krystallisirt; Kali wird nicht zugesetzt. Das Gestein einer Höhle auf Ceylon, und die Salpeter-

erde, woraus in Bengalen der Salpeter gewonnen wird, sind untersucht worden. In 100 Theilen besteht

	das Gestein aus:	die Salpetererde aus:
Salpeter	2,4	8,3
Salpetersaurer Magnesia	0,7	
Salpetersaurer Kalkerde		3,7
Schwefelsaurer Magnesia	0,2	
Wasser	9,4	12,0
Kohlensaurer Kalkerde	26,5	35,0
Schwefelsaurem Kalk		0,8
Kochsalz		0,2
in Salpetersäure und in Wasser unlöslichen Substanzen	60,8	40,0

In Bengalen wird die Salpetererde mit Wasser ausgelaugt, und die erhaltene Flüssigkeit in Gruben geleitet worin sie durch die Sonnenhitze verdampft; ist sie hinreichend concentrirt, so wird sie abgedampft und in die Krystallisationsgefäfse gebracht. Den salpetersauren Kalk berücksichtigt man nicht weiter.

Entstehung desselben.

28. Wie der in der Natur vorkommende Salpeter gebildet wird, ist noch nicht ganz ausgemacht. Es scheint ziemlich gewifs zu sein, dafs an vielen Stellen, wo Salpeter vorkommt, keine thierischen Substanzen sich finden; wenn man jedoch berücksichtigt, dafs auf eine sehr grofse Erstreckung das Wasser des Bodens Salpeter enthalten kann, (wie z. B., so viel man jetzt untersucht hat, alle Brunnen Berlins Salpeter enthalten, obgleich in der Nähe von manchen derselben keine animalischen Substanzen vorkommen); ferner, dafs viele Gebirge, z. B. der Muschelkalk, die Kreide u. s. w., voll von Thierüberresten sind*);

*) Muschelkalk, Kreide oder andere Gebirgsarten dieser Art, welche man bisher der Destillation unterworfen hat, haben dabei Ammoniak gegeben. Setzt man zu einem solchen Destillat Quecksilberchlorid, so erhält man einen weifsen Niederschlag; wäre Kali oder Kalk darin enthalten, so würde dieser braun oder gelb sein. Wenn man den Kalkstein in Salzsäure auflöst, so giebt der lösliche kohlige Rückstand viel Ammoniak bei der Destillation, so dafs eine Verbindung, welche Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff

ferner, dafs wir durch die Bildung von Salmiak bei den Vulkanen, bei brennenden Steinkohlenflötzen, durch Bildung von Ammoniak bei der Destillation von fast jeder Steinkohle auf die Anwesenheit von stickstoffhaltigen Substanzen in Gebirgen aufmerksam gemacht werden, wo wir sie bisher nicht vermutheten, und dafs durch die Oxydation des Ammoniaks sich Salpetersäure bilden kann, wie dieses z. B. der Fall ist, wenn man Bleisuperoxyd mit Ammoniak übergiefst, oder Quecksilberoxydammoniak erhitzt; so möchte die Bildung der Salpetersäure in der Natur der künstlichen wohl ganz ähnlich sein, obwohl Salpetersäure, wie ich schon angeführt habe, sich auch durch direkte Verbindung von Sauerstoff und Stickstoff bilden kann, und es nicht unmöglich ist, dafs der bei der Zersetzung des Feldspaths sich bildende poröse kalihaltige Rückstand auf ähnliche Weise, wie poröses Platin die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff, die des Stickstoffs mit Sauerstoff bewirken könne, welches man jedoch noch durch keinen Versuch hat beweisen können.

Reinigung des Salpeters.

29. Die Auflösung, welche man durch Auslaugen der Salpetererde oder Salpetersteine erhält, enthält salpetersaures Kali, salpetersaures Natron und salpetersaure Kalkerde, Chlorcalcium, Chlormagnesium, und vegetabilische und animalische Substanzen; 100 Theile eines solchen Gemenges enthalten nach einer Untersuchung;

Salpeter und Chlorkalium	10
Salpetersaure Kalkerde	70
Kochsalz	15
Chlorcalcium und Chlormagnesium	5.

Die Auflösung wird zuerst kochend durch eine Auflösung von Pottasche (kohlensaurem Kali) gefällt; die Kalkerde und Magnesia fallen, mit Kohlensäure verbunden, zu Boden, und werden durch Filtration getrennt.

und Sauerstoff enthält, zurückbleibt, und sich zu den animalischen Substanzen, woraus sie entstanden ist, verhält, wie die Steinkohle zu den vegetabilischen, durch deren Zersetzung sie gebildet worden ist.

Die Flüssigkeit wird dann eingekocht, und während des Kochens bildet sich fortwährend ein Schaum auf der Oberfläche, welcher abgenommen wird; ferner sondert sich noch kohlensaure Magnesia aus. Die Ablagerung derselben auf dem Boden würde den Salpeter verunreinigen und Stofsen hervorbringen. In diesem Fall, so wie in manchen anderen Fällen, kann man solche sich ausscheidende unlösliche Substanzen dadurch fortschaffen, dafs man in die kochende Flüssigkeit einen kleinen Kessel hineinhängt; da in diesem die Flüssigkeit sehr viel weniger bewegt ist, als in dem grofsen Kessel, so setzen sie sich darin ab, und von Zeit zu Zeit kann man ihn herausnehmen und ausleeren. Das Kochsalz, welches in einer kochenden Salpeterauflösung nur etwas löslicher ist, als in einer kalten, sondert sich beim Abdampfen aus; es wird mit einem Schaumlöffel herausgeholt. Wenn ein Tropfen der Auflösung, welcher auf ein kaltes Blech geworfen wird, fest wird, so hört man mit dem Kochen auf, und wenn die im Wasser suspendirten ausgesonderten Substanzen sich abgesetzt haben, giefst man die klare Flüssigkeit vorsichtig ab und läfst sie krystallisiren; die Mutterlauge, welche man erhält, wird zu einer anderen Flüssigkeit, welche man eindampft, hinzugesetzt. Um die Krystalle vollständig zu reinigen, setzt man zu denselben so viel Wasser hinzu, dafs der Salpeter kochend davon genau aufgelöst wird. Das Kochsalz, welches ungelöst bleibt, nimmt man heraus, schäumt die Auflösung häufig ab, und setzt eine Leimauflösung und noch zwei Drittel so viel Wasser hinzu, als man zuerst angewandt hat. Wenn sich kein Schaum mehr bildet und die Auflösung klar geworden ist, so läfst man sie bis auf 88° erkalten, und bringt sie dann in ein sehr flaches Krystallisationsgefäfs, indem man sie mit einer Krücke sogleich in Bewegung bringt, welche man während des ganzen Krystallisationsprocesses stets erhalten mufs, damit sich nur kleine Krystalle bilden; so wie sich die Krystalle bilden, so zieht man sie mit einer Harke aus der

Flüssigkeit an den Rand des Gefäfses, damit diese davon abläuft. Die Krystalle werden in Gefäfsen, welche unten ein Loch haben, das mit einem Stöpsel verschlossen wird, mit einer concentrirten Auflösung von Salpeter vermittelst einer Giefskanne übergossen; wenn diese 2 bis 3 Stunden mit dem Salpeter in Berührung war, zieht man den Stöpsel heraus und läfst die Flüssigkeit ablaufen. Diese Operation wird noch ein Mal wiederholt, und zum dritten Male wendet man reines Wasser an; die concentrirte Auflösung, welche man alsdann erhält, und die letzten zwei Drittel der zweiten wendet man zum Auswaschen einer neuen Menge an. Eine concentrirte Salpeterauflösung nimmt nämlich nur die fremden Beimengungen des Salpeters weg. Theils wegen des Auswaschens, theils weil grofse Salpeterkrystalle aus mehreren kleineren bestehen, welche, indem sie an einander liegen, geschlossene Höhlungen bilden, worin Mutterlauge zurückbleibt, ist die Darstellung kleiner Krystalle, welche man die präcipirte Krystallisation nennt, nothwendig. Von 300 Th. rohem Salpeter erhält man 175 bis 180 Theile; den Salpeter, welcher in den Mutterlaugen und Nebenprodukten bleibt, sucht man natürlich so viel als möglich wieder zu gewinnen. Die Salpeterkrystalle werden für die Pulverfabrication in Kesseln, welche man erhitzt, vollständig getrocknet. Bei wohlfeilen Preisen der Pottasche und des salpetersauren Natrons und hohem Preise des Salpeters kann man mit Vortheil durch Zersetzen von kohlensaurem Kali und salpetersaurem Natron Salpeter und kohlensaures Natron darstellen. Wenn man die concentrirten Auflösungen dieser Salze in dem zur vollständigen Zersetzung nöthigen Verhältnisse zusammengemengt, so krystallisirt der Salpeter heraus, und das kohlensaure Natron bleibt in der Auflösung, welches am besten im Winter durch Krystallisation gewonnen werden kann.

Eigenschaften desselben.

30. Der Salpeter ist farblos und hat einen kühlenden, scharfen, etwas bitteren Geschmack. Man kann ihn leicht

leicht in grofsen durchsichtigen Krystallen, welche häufig Zwillinge sind, erhalten. Sein spec. Gewicht beträgt 1,933. Er enthält kein Wasser. 100 Theile Wasser lösen bei 0° 13,32, bei 18° 29, bei 45° 74, und bei 100° 246 Th. Salpeter auf. Er schmilzt bei 350°; stärker erhitzt, giebt er Sauerstoff ab, und salpetrichtsaures Kali bildet sich, welches durch eine noch erhöhtere Temperatur in Kali sich umändert.

Da der Sauerstoff in der Salpetersäure nur durch eine schwache Verwandtschaft gebunden ist, so bewirkt der Salpeter sehr heftige Verbrennungsprocesse. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft er stark, und ist dadurch leicht zu erkennen. Zwei Theile Salpeter und ein Theil Schwefel in einen glühenden Tiegel geworfen, erzeugen ein dem Auge unerträglich intensives Licht. In vielen Fällen kann man durch Schmelzen mit Salpeter höhere Oxydationsstufen leicht hervorbringen, z. B. die Selensäure, die Chromsäure u. a. m.; in diesen Fällen wirkt nämlich die Verwandtschaft des Kali's zu der sich bildenden Säure mit ein.

Das Schiefspulver

31. Das Schiefspulver. Die Verhältnisse, nach welchen das Schiefspulver für verschiedene Zwecke verfertigt werden mufs, und die Art, es zu bereiten, hat man durch unzählige Versuche zu ermitteln gesucht; die Theorie, welche man sich über die Wirkung nach den erhaltenen Thatsachen machen kann, spricht für die Richtigkeit derselben. Die Wirkung des Schiefspulvers beruht nämlich darauf, dafs man durch den Zersetzungsprocefs eines festen Gemenges Gasarten erzeugt, welche einen mehr als tausendfach gröfseren Raum als der feste Körper einnehmen. Geschieht die Entwickelung von Gasarten augenblicklich, so ist die Kraft, womit sie wirken, viel gröfser, als wenn sie langsam Statt findet; geschieht sie z. B. in einem Flintenlauf, indem man ihn mit einem Gemenge, welches sich sehr schnell zersetzt, statt des gewöhnlichen Pulvers ladet, so wird, wenn die Kraft von einer gewissen Intensität

ist, der Flintenlauf gesprengt. Am besten sieht man diese Wirkung an den leicht detonirenden Verbindungen, z. B. am Chlorstickstoff, wovon ein Tropfen bei seiner Zersetzung die Unterlage durchschlägt, während seine Wirkung auf einem gewissen Abstand in der Luft nur gering ist; dasselbe findet beim knallsauren Silberoxyd Statt. Man kann die Geschwindigkeit, womit verschiedene Substanzen sich zerlegen, bestimmen, wenn man sie in sehr langen Rinnen, welche hin und her gehen, abbrennen läfst. Bei einem solchen Versuch findet man, dafs das Zersetzen des knallsauren Silbers sehr viel geschwinder Statt findet, als das des gewöhnlichen Schiefspulvers. Bei der Verfertigung des Schiefspulvers hat man also zwei Punkte zu berücksichtigen, den Raum, welchen die gebildeten Gasarten einnehmen, und die Zeit, innerhalb welcher sie sich bilden.

Bestandtheile des Schiefspulvers.

32. Man kann Salpeter, Kohle und Schwefel, wenn man mit einer geringen Quantität viel Gas erhalten will, entweder so mengen, dafs man Schwefelkalium, Stickstoffgas und Kohlenoxydgas, oder statt des letzteren Kohlensäuregas erhält. Im ersteren Falle mufs man auf 1265,72 Salpeter $K\dddot{N}$ ($N = 175,8 + 5\,O = 500 + K = 489,92 + O = 100$), 201,17 Schwefel (S) und 450 Kohle $6C = 6 \cdot 75$), und im zweiten die Hälfte der Kohle (225) nehmen; im ersteren Falle würde man 691,09 Schwefelkalium ($K + S$), 175,8 Stickstoffgas (N) und 1050 Kohlenoxydgas ($6O + 6C$), und im zweiten 825 Kohlensäuregas ($6O + 3C$) erhalten. Nach diesen Verhältnissen mufs also das Schiefspulver in 100 Theilen bestehen aus:

66	Salpeter	oder aus	74,8
23,5	Kohle		13,3
10,5	Schwefel		11,9

Das erste Verhältnifs hat sich stets als untauglich erwiesen. Das preufsische Militair-Pulver, wozu 75 Salpeter, 15 Kohle, welche ungefähr noch 0,3 Th. Wasserstoff und 1 Th. Sauerst. enthält, und 10 Schwefel genommen werden, das englische und französische, wozu 75

Salpeter, 12,5 Kohle und 12,5 Schwefel genommen werden, stimmen sehr nahe mit dem zweiten Verhältnifs überein. Nach diesem müfsten 100 Theile Pulver 10,39 Stickstoff und 48,75 Kohlensäure geben, oder 1 Maafs Pulver würde, wenn das Gewicht Wasser, welches dasselbe Maafs füllt wie das Pulver, sich dazu wie 10 : 9 verhält, 74 Maafs Stickstoffgas und 222 Maafs Kohlensäuregas von 0° und bei 760^{mm} geben; auf einen kleinen Wassergehalt, welcher aus dem Pulver nicht ganz zu entfernen ist, und auf den noch in der Kohle enthaltenen Wasserstoff mufs man bei dieser Berechnung aufserdem noch Rücksicht nehmen. Dafs man übrigens aus einer angewandten Pulvermenge bei weitem die Menge an Gas nicht erhält, welche die Rechnung angiebt, ersieht man schon daraus, dafs, wenn man gegen einen Bogen Papier schiefst, man sehr viele Pulverkörner, welche unentzündet herausgeworfen werden, wieder aufsammeln kann. Bei der berechneten Gasmenge mufs man noch in Rechnung bringen, dafs ihre Temperatur über 1000° beträgt, also ein Maafs Pulver mehr als 1000 Maafs Gas giebt. Die Berechnungen dieser Art können kein genaues Resultat geben und um mehr als die Hälfte falsch sein, dienen aber stets dazu, die Ursache der Wirkung des Schiefspulvers anschaulich zu machen. Zu dem Pulver, welches man zum Sprengen anwendet, nimmt man 65 Theile Salpeter, 20 Theile Schwefel und 15 Theile Kohle; einen Ueberschufs von Schwefel, welcher die Geschütze angreift, hat man dabei nicht zu vermeiden.

Ursache der Wirkung desselben.

Ein Gemenge von 3 Theilen Salpeter, 2 Theilen kohlensaurem Kali und 1 Theil Schwefel zersetzt sich augenblicklich, wenn es erhitzt wird, und detonirt sehr heftig; wenn man es auf einem dünnen Löffel erwärmt, so erhält der Löffel da, wo er lag, eine Vertiefung. Mengt man 3 Theile Salpeter mit 1 Theil Holzkohle, so kann man, je nachdem das Gemenge inniger gemacht wird und man eine leicht entzündlichere Kohle nimmt, eine Masse erhalten, welche blos rasch oder fast wie

3*

Schiefspulver abbrennt, aber doch nie ganz so stark explodirt. Der Schwefel bewirkt also das rasche Abbrennen des Schiefspulvers, und die Kohle giebt die Gasarten und die Hitze. Die Kohlen, welche wenig Asche geben und leicht entzündbar sind, verdienen den Vorzug. Die Entzündlichkeit kann man noch durch den Verkohlungsprocefs vermehren. Zum Verkohlen wendet man Faulbaumholz an, und zwar Zweige von ungefähr $\frac{3}{4}$ Zoll Dicke, welche man in Stücke von 1 Fufs Länge zerbricht. Die Verkohlung geschieht in Cylindern, welche denen, die man bei der Gasfabrication anwendet, ähnlich sind. Aus der Farbe einer herausgenommenen Probe überzeugt man sich, ob sie vollendet ist; ist dieses der Fall, so wird die Kohle rasch in eine Trommel eingefüllt, welche so lange verschlossen bleibt, bis sie vollständig erkaltet ist. Wenn man die Operation sehr langsam leitet und die Verkohlung zu einer gewissen Zeit unterbricht, so erhält man eine braune Kohle, die ein Schiefspulver liefert, welches sich sehr rasch zersetzt.

Darstellung des Schiefspulvers.

33. Die Zerkleinerung des Schwefels und der Kohle geschieht am besten in grofsen Trommeln, welche sich langsam um ihre Axe bewegen, und in die man eine grofse Menge bronzener Kugeln von $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser hineinschüttet. Die Kohle wird für sich, der Schwefel mit einem Zusatz von Salpeter verarbeitet. Die Kohle, den Schwefel und den übrigen Salpeter, welchen man durch die präcipitirte Krystallisation so fein erhält, dafs man ihn vorher nicht mehr zu zerkleinern braucht, schüttet man darauf in eine Trommel, worin etwas kleinere bronzene Kugeln befindlich sind, und die man so lange sich drehen läfst, bis man ein sehr feines und inniges Gemenge erhalten hat; dieses versetzt man mit so viel Wasser, dafs es gut zusammenbackt, und läfst es darauf durch ein Walzenpaar gehen, dessen obere Walze stark auf die untere drückt. Zwischen den Walzen läuft ein Tuch ohne Ende, auf welches man die Masse aufgiebt. Man erhält dadurch eine dichte, ziemlich feste Platte,

welche man in Stücke zerbricht; diese wirft man auf das oberste Körnersieb, welches eine grofse Anzahl runder Löcher hat und auf einem andern Siebe steht, dessen Löcher so grofs sind, wie die Körner der gröfsten Pulversorte; und dieses Sieb steht wiederum auf einem dritten, dessen Löcher etwas kleiner als die Körner der kleinsten Pulversorte sind. Diese Siebe werden, und zwar mehrere zugleich durch einen Krummzapfen, in eine schnelle, kreisförmige Bewegung gesetzt. In das erste Sieb wird eine runde Holzscheibe gelegt, welche, indem sie bei der Bewegung des Siebes in demselben herumbewegt wird, die Pulvermasse durch die Löcher hindurch drückt; was auf dem zweiten Siebe zurück bleibt, wird wieder auf's erste zurückgeworfen, was auf dem dritten zurück bleibt, wird als gut gekörntes vom Siebe in eine Schublade geworfen, und was hindurch geht, wird wiederum zu der zu pressenden Masse hinzugesetzt. Das gekörnte Pulver wird zuerst bei der gewöhnlichen Temperatur etwas getrocknet und in Trommeln geschüttet, die man so lange sich drehen läfst, bis die Pulverkörner, indem sie sich an einander reiben und sich poliren, einen matten Glanz erhalten haben. Darauf wird das Pulver auf Leinwand ausgebreitet, durch welche man Luft hindurch treibt, die durch mit Wasserdampf geheitzte Röhren geht. Um es vollständig vom Pulverstaube zu reinigen, wird es in Beutel geschüttet, durch deren Poren er bei der stofsenden Bewegung, die man ihnen ertheilt, hindurch geht. Vermittelst Siebe, welche Löcher von verschiedenen Gröfsen haben, wird das Pulver in gröberes, Kanonenpulver, in feineres, Flintenpulver, und in sehr feines, Bürsch- oder Jagdpulver, sortirt. Vor Feuchtigkeit mufs das Pulver sorgfältig bewahrt werden, da diese davon leicht, wie von jedem andern porösen Körper, angezogen wird. Die Entzündung des Pulvers erfolgt ungefähr bei der Rothglühhitze, bei der Temperatur, wobei der Schwefel sich entzündet, also jenseits 420°. Die vollständigste Wirkung vom Schiefspulver

erhält man, wenn innerhalb des Geschützes so viel als möglich davon zersetzt wird: daher bedarf man auch, wenn man das Knallquecksilber als Entzündungsmittel anwendet, weniger Pulver, als wenn man es nach den andern üblichen Weisen entzündet.

Zweifach-, $\dot{K}\dddot{\bar{C}}+\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}+2\dot{\bar{H}}$

34. Oxalsaures Kali. Die Oxalsäure verbindet sich in drei Verhältnissen mit Kali. Das zweifach-oxalsaure Kali, das Sauerkleesalz, $\dot{K}\dddot{\bar{C}}+\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}+2\dot{\bar{H}}$, kommt in verschiedenen Pflanzen vor, deren Saft sauer schmeckt. Man gewinnt es aus dem Sauerklee und dem Sauerampfer; beide sind bekannte, in den meisten Gegenden von Deutschland wild wachsende Pflanzen. Die Pflanze wird kurz nach der Blüthe eingesammelt und ausgeprefst; der Saft wird aufgekocht, wobei das vegetabilische Eiweifs gerinnt, welches man sich absetzen läfst. Die abgegossene Flüssigkeit wird eingedampft, und beim Erkalten krystallisirt das Salz heraus. Durch Umkrystallisiren erhält man es rein; 100 Pfund Sauerklee geben ungefähr 20 Pfund Saft, und dieser $\frac{3}{4}$ Pfund Salz. Es ist in 6 Theilen kochenden und 40 Theilen kalten Wassers löslich. Dieses Salz löst Eisenoxyd auf, indem ein lösliches Doppelsalz von oxalsaurem Eisenoxyd sich bildet; man wendet es deshalb zum Wegnehmen von Rost- und Dintenflecken an.

vierfach-, $\dot{K}\dddot{\bar{C}}+3\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}+4\dot{\bar{H}}$

Vierfach-oxalsaures Kali erhält man aus einer Auflösung von zwei Theilen Kleesalz in einem Theil concentrirter Salpetersäure, welche man mit zwei Theilen Wasser verdünnt, in schönen Krystallen, $\dot{K}\overset{4}{\dddot{\bar{C}}}+7\dot{\bar{H}}=\dot{K}\dddot{\bar{C}}+3\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}+4\dot{\bar{H}}$, oder wenn man einen Theil Oxalsäure mit kohlensaurem Kali sättigt, und zu der Auflösung noch drei Theile Oxalsäure hinzusetzt. Dieses Salz kommt häufig dem gewöhnlichen Kleesalze beigemengt vor; es ist merkwürdig, weil es viermal mehr Säure enthält, als das neutrale Salz. Im Allgemeinen kommen beim Kali, als der stärksten Basis, die Salze mit dem

gröfsten Ueberschufs von Säure häufiger vor, als bei den übrigen Basen.

einfach-oxalsaures Kali, $\dot{K}\dddot{C}+\dot{\bar{H}}$.

Das einfach-oxalsaure Kali erhält man, wenn man zweifach-oxalsaures Kali oder Oxalsäure mit kohlensaurem Kali neutralisirt und die Auflösung abdampft und erkalten läfst, in Krystallen, $\dot{K}\dddot{C}+\dot{\bar{H}}$; es ist in 3 Theilen kaltem Wasser löslich.

Schwefelsaures Kali, $\dot{K}\dddot{S}$.

35. Schwefelsaures Kali. Bei der Darstellung der Salpetersäure aus dem Salpeter und der Darstellung der Schwefelsäure erhält man als Nebenprodukt eine Verbindung von Kali mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure. Durch starkes Glühen, oder durch Sättigung mit Pottasche, erhält man daraus das neutrale Salz, $\dot{K}\dddot{S}$; 100 Theile Wasser lösen bei 12° 10 Theile, und bei 100° 26 Theile davon auf. Aus der Auflösung erhält man es in gut bestimmbaren Krystallen, welche kein Wasser enthalten, beim Erhitzen stark decrepitiren, bei einer erhöhten Temperatur schmelzen, und sich unter den Salzen durch eine grofse Härte auszeichnen. In Alkohol ist dieses Salz unlöslich.

Zweifach-schwefelsaures Kali. $\dot{K}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}\dddot{S}$.

Das zweifach-schwefelsaure Kali, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}\dddot{S}$, erhält man, wenn man zum neutralen noch eben so viel Säure hinzusetzt, als es enthält. Es ist leicht löslich in kaltem, noch leichter in warmen Wasser. Mit Alkohol übergossen, bleibt das neutrale Salz zurück, und die überschüssige Säure löst sich darin auf. Bei 200° schmilzt es; stärker erhitzt, zersetzt es sich, indem Schwefelsäure, $\dot{\bar{H}}\dddot{S}$, weggeht. Aus der wässerigen Auflösung erhält man es zuweilen in seidenglänzenden Nadeln, gewöhnlich jedoch in grofsen Krystallen, deren Form der des Schwefels in jeder Hinsicht gleich kommt. Läfst man das geschmolzene Salz erkalten, so erhält man es gleichfalls in grofsen Krystallen, welche mit denen des Feldspaths übereinstimmen; es ist also eine dimorphe Substanz. — Setzt man nur ungefähr halb so viel Säure zum neutralen schwefelsauren

Kali hinzu, als es enthält, so krystallisirt ein Salz, $4\dot{K}\dddot{S}$ $+\dot{H}\dddot{S}$, heraus; durch den Zusatz von etwas mehr Wasser, als es zur Auflösung bedarf, zerfällt es in das neutrale, welches ungelöst zurück bleibt, und in das saure. Diese Verbindung und das zweifach-schwefelsaure Kali bestehen aus neutralem schwefelsauren Kali mit Schwefelsäurehydrat (schwefelsaurem Wasser), und sind eigentlich nicht als saure Salze, d. h. als Salze, in welchen die Basis mit mehr Säure als im neutralen Salze verbunden ist, wie dieses bei den chromsauren Salzen der Fall ist, sondern als Doppelsalze anzusehen.

Kieselsaures Kali.

36. Kieselsaures Kali. Auf diese Verbindung werde ich in einer besonderen Abtheilung beim Glase zurückkommen.

Chlorsaures Kali, $\dot{K}\ddot{\mathrm{Cl}}$.

Darstellung,

37. Chlorsaures Kali. Will man einige Pfunde chlorsaures Kali darstellen, so entwickelt man das Chlor aus einem Kolben und leitet es vermittelst eines weiten Rohrs, welches man unten trichterförmig erweitert, oder vermittelst eines Rohrs, woran unten ein Trichter angelöthet ist, in eine Auflösung von kohlensaurem Kali hinein; das Chlorkalium verstopft nämlich, wenn es anfängt sich auszuscheiden, leicht ein enges Rohr. Will man es in gröfserer Menge darstellen, so wendet man ein bleiernes Gefäfs an, wie ich es gleich bei der Darstellung des Chlorkalks anführen werde, und leitet das Chlor vermittelst eines weiten bleiernen Rohrs in die Auflösung. Oben in den Theil des Rohrs, welcher perpendicular in die Flüssigkeit geht, macht man ein Loch, worin man luftdicht einen Kork, durch welchen ein Stab geht, einpafst; durch Herunterstofsen des Stabes kann man jede Verstopfung leicht verhindern. In der ersten Hälfte der Operation bildet sich zweifach-kohlensaures Kali, Chlorkalium, unterchlorichtsaures Kali, auf dessen Bildung ich beim Chlorkalk zurückkommen werde, und chlorsaures Kali. Das Chlorkalium sondert sich gröfstentheils aus; man thut daher wohl, wenn die Koh-

lensäure anfängt sich stark zu entwickeln, die Auflösung vom Chlorkalium abzugiefsen. Die Operation setzt man alsdann so lange fort, bis die Flüssigkeit stark nach Chlor riecht, oder bis die rothe Farbe, welche in der Flüssigkeit durch eine Manganverbindung im Anfange entsteht, in eine gelbe sich umgeändert hat. Die erkaltete Flüssigkeit giefst man von den Krystallen ab und löst diese in 2½ bis 3 Theilen kochenden Wassers auf, da 100 Theile Wasser bei 104° 58 Theile Chlorkalium und 60 Theile chlorsaures Kali, und 100 Theile Wasser bei 0° 29,2 Theile Chlorkalium und 3½ Theile chlorsaures Kali auflösen, so bleibt das Chlorkalium in der Auflösung, wenn sie erkaltet ist, zurück, und das chlorsaure Kali krystallisirt heraus. Durch eine wiederholte Krystallisation erhält man es vollkommen rein. Da das chlorsaure Kali, auf glühende Kohlen geworfen, stark verpufft, so kann man dadurch eine kleine Menge, die beim Chlorkalium, welches beim Anfange der Operation erhalten wird, zurück bleibt, leicht erkennen; man zieht es durch etwas kochendes Wasser aus. Die Mutterlauge vom chlorsauren Kali wird zur Hälfte abgedampft, und beim Erkalten sondert sich etwas zweifach-kohlensaures Kali, chlorsaures Kali und Chlorkalium aus; das chlorsaure Kali gewinnt man daraus durch Auflösen und Krystallisiren. Wie man aus zersetzter unterchlorichtsaurer Kalkerde chlorsaures Kali erhalten kann, wird beim Chlorkalk angeführt werden.

Eigenschaften desselben.

Das chlorsaure Kali ist wasserfrei; es giebt seinen Sauerstoff, wie ich schon angeführt habe, sehr leicht ab. Phosphor und chlorsaures Kali, zusammen in ein Papier gewickelt, detoniren sehr heftig, wenn man mit einem Hammer darauf schlägt; ein wenig Schwefelantimon und chlorsaures Kali zusammengerieben explodiren während des Reibens; flüchtige Oele, Zucker, Schwefel und andere Körper verhalten sich damit, wie der Phosphor. Man hat versucht, es zum Schiefspulver statt Salpeter anzuwenden; die grofse Gefahr jedoch, womit die

Bereitung eines solchen Schiefspulvers verbunden ist, macht die Anwendung desselben unmöglich.

Mit Schwefel kann man es innig mengen, wenn man es damit zu einem Brei anfeuchtet; läfst man diesen trocknen, und schüttet das Gemenge auf concentrirte Schwefelsäure, wovon man einige Tropfen auf eine Glasplatte giefst, so findet Entzündung des Schwefels Statt, indem nämlich die Säure sich zersetzt, und der Schwefel sich mit den Bestandtheilen derselben verbindet.

Die chemischen Feuerzeuge.

38. Aus diesem Versuche ersieht man, worauf das gewöhnliche chemische Feuerzeug beruht. Die Hölzchen dazu verfertigt man aus Tannenholz, welche gewöhnlich durch eine Maschine geschnitten werden. Das eine Ende derselben taucht man zuerst in Schwefel, und dann in einen Brei, welchen man bereitet, indem man zuerst 30 Theile feingeriebenes chlorsaures Kali mit etwas Zucker und arabischem Gummi zusammenreibt, mit Wasser versetzt und zuletzt mit 10 Theilen fein geschlämmtem Schwefel innig mengt. Man setzt zu diesem Brei so viel Zinnober, dafs er roth wird, so dafs man recht deutlich sieht, dafs der Schwefel des Hölzchens mit einer dünnen Schicht der Masse überzogen ist; die Hölzer müssen aber gut getrocknet werden. Taucht man alsdann die Spitze des Hölzchens in Schwefelsäure, so entzündet sich die rothe Schicht, diese den Schwefel, und dieser das Hölzchen. Die Schwefelsäure bewahrt man in einem Fläschchen auf, welches mit Asbest gefüllt wird. Man giefst nur so viel Säure hinein, dafs der Asbest damit getränkt ist. Drückt man nun das Hölzchen darauf, so wird so viel Schwefelsäure ausgepresst, als zur Entzündung nöthig ist. Durch die Anwendung des Asbestes verhindert man das Herumspritzen der Säure, welche Kleider und andere Gegenstände zerstören würde. Der Verbrauch dieser Hölzer ist so grofs, dafs in einer Fabrik in Berlin täglich über 50 Pfund chlorsaures Kali dazu verbraucht werden. Eine Zeit lang verfertigte man ein Zündpapier, indem man in ein klei-

nes Glasrohr Schwefelsäure hineinbrachte, das Rohr zuschmolz und es mit dem angeführten Gemenge in Papier einklebte; wenn man nun das Glas durch einen Schlag, oder indem man das Papier durch die Zähne zog, zerbrach, fand die Entzündung Statt. Eine ähnliche Einrichtung hat man zur Entzündung der Ladung von Geschossen anzuwenden versucht.

Man hat das chlorsaure Kali auch zum Percussionspulver angewandt; da man jetzt aber allgemein das knallsaure Quecksilber vorzieht, so werde ich bei diesem Artikel jene Entzündungsmethode erwähnen. Zur Entzündung der Ladung grofser Geschütze wendet man ein inniges Gemenge von chlorsaurem Kali und Schwefelantimon an, dessen Zersetzung durch Reiben in einer messingenen Hülse bewirkt wird.

Essigsaures Kali, $\dot{K}C^4H^3O^3$.

39. Essigsaures Kali. Man erhält dieses Salz, wenn man destillirten Essig oder Essigsäure mit kohlensaurem Kali sättigt und zur Syrupsconsistenz abdampft; langsam erkaltet, erhält man es in Blättchen (daher der ältere Name: *terra foliata tartari*), und rasch erkaltet in Schuppen krystallisirt. Es ist sehr löslich in Wasser, zerfliefst an der Luft und löst sich in Alkohol. Durch Krystallisation kann man es nicht reinigen; man erhält es daher nur rein, wenn man zur Darstellung reine Substanzen anwendet. Da es heim Abdampfen etwas alkalisch wird, so mufs man etwas Essigsäure zusetzen; nimmt die Auflösung eine gelbe Farbe an, so kocht man sie mit Kohle. Zu pharmaceutischen Zwecken wird die Auflösung des Salzes bei 50° im Wasserbade eingedampft.

Zweifach-essigsaures Kali, $\dot{K}C^4H^3O^3 + \dot{H}C^4H^3O^3$

Zweifach-essigsaures Kali erhält man, wenn man das neutrale Salz mit eben soviel Essigsäure, als es enthält, versetzt, abdampft und langsam krystallisiren läfst, in biegsamen Krystallen, die an der Luft zerfliefsen, aber weniger wie die des neutralen Salzes. Man kann es bis 120° erhitzen, ohne dafs es Wasser verliert, wenn es in trockner Luft getrocknet war. Bei 148° schmilzt es, bei 200° geräth es ins Kochen und die kry-

stallisirbare Essigsäure geht über; bei 300° ist nur noch das neutrale Salz im Rückstand, welches bei gesteigerter Temperatur sich zerlegt. Man kann dieses Salz sehr zweckmäfsig zur Darstellung krystallisirbarer Essigsäure verwenden, indem man neutrales essigsaures Kali mit eben so viel Säure versetzt als es schon enthält, zuerst das Wasser und dann bei der angegebenen Temperatur die krystallisirbare Essigsäure abdestillirt. Diese Operation kann man so oft wiederholen als man will, wenn man nur die Temperatur von 300° nicht überschreitet.

Zweifach-weinsaures Kali, Weinstein, $(\dot{K}+\dot{H})$ $C^8 H^4 O^{10}$

40. Zweifach weinsaures Kali, Weinstein. Der Weinstein kommt fertig gebildet in dem Safte der Tamarinden und der Weinreben vor; man erhält ihn aus dem Safte der verschiedenen Theile der Reben, der Beeren, der Ranken, der Blätter u. s. w., sehr leicht in Krystallen, wenn man ihn nur etwas eindampft. Den Weinstein, welcher im Handel vorkommt, erhält man als Absatz aus dem Safte der Weinbeeren, wenn er in den Fässern gährt. Der gährende Most ist gewöhnlich eine gesättigte Auflösung von Weinstein, und da dieser in Alkohol unlöslich ist, so scheidet er sich in dem Verhältnifs aus, wie der Alkoholgehalt der Flüssigkeit durch die Gährung zunimmt. Der Absatz findet demnach auch nur Statt, wenn während des ersten Winters die Weine auf den Fässern liegen, später entweder gar nicht, oder nur höchst unbedeutend; denn der Wein selbst enthält nur sehr wenig Weinstein, und der saure Geschmack des Weins rührt von Aepfel- oder Citronensäure, zuweilen auch von freier Weinsäure her. Der Weinstein setzt sich an die innern Wände der Fässer an und wird, wenn die Rinde hinreichend dick ist und das Fafs von den Fafsbindern aus einander genommen wird, abgeschlagen. Diese Rinde, deren eine Seite deutlich ausgebildete Krystalle zeig', besteht aus Weinstein, neutralem weinsauren Kalk, Hefe, und überhaupt aus den Substanzen, welche sich aus dem Wein abgesetzt haben;

war der Wein roth, so ist auch der Weinstein durch den Farbstoff desselben roth gefärbt.

Reinigung des Weinsteins.

Um ihn zu reinigen, wird er zuerst fein gemahlen und dann in kochendes Wasser geschüttet; ein Theil Weinstein bedarf 14 Theile kochendes und 180 Theile kaltes Wasser zu seiner Auflösung. Die heifse Auflösung läfst man einige Augenblicke ruhig stehen, bis sie klar geworden ist, dann giefst man sie in die Krystallisationsgefäfse; die krystallinische, etwas gefärbte Rinde, welche sich beim Erkalten dieser Auflösung bildet, löst man wieder in kochendem Wasser auf, und setzt zur Auflösung 4 bis 5 p. C. mageren Thon (Thon mit Sand gemengt) hinzu, welcher sich mit dem Farbstoff zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt. Die Auflösung läfst man, wenn sie klar geworden ist, ab, und dampft sie ein, bis sich eine Krystallhaut zeigt; dann giefst man sie in die Krystallisationsgefäfse. Wenn die Krystallisation vollendet ist, so setzt man die Krystalle dem Sonnenlichte aus, wodurch sie weifser werden, indem der Farbstoff noch vollständiger dadurch zerstört wird. Die Mutterlaugen werden zu neuen Auflösungen angewandt. Der Weinstein enthält stets weinsaure Kalkerde an 2 bis 5 p. C., manchmal bis zu 14 p. C.; gewöhnlich ist diese Beimengung unschädlich. Man kann ihn davon reinigen, wenn man sehr fein pepulverten gereinigten Weinstein mit eben so viel Wasser und 6 p. C. Salzsäure vier Stunden lang kocht, die Flüssigkeit abgiefst und den zurückbleibenden Weinstein abwäscht; die weinsaure Kalkerde wird dabei von der Salzsäure aufgelöst. Ganz reinen Weinstein kann man nur durch Verbindung von Weinsäure und Kali erhalten.

Unterwirft man den Weinstein der Destillation, so sind die Produkte nach der Temperatur, welche man anwendet, verschieden; aufser Essigsäure, Wasser und Brandöl, erhält man eine eigenthümliche Säure. Das Destillat des rohen Weinsteins enthält Ammoniak, welches durch die Zersetzung der Hefe gebildet wird.

Weinsaure Salze, vermittelst Weinsteins dargestellt.

41. Aus dem Weinstein stellt man verschiedene wichtige Verbindungen dar, indem man die überschüssige Säure mit Basen vereinigt. Das weinsaure Kali liefert nämlich eine grofse Anzahl Doppelsalze; die wichtigsten werde ich bei den Basen, welche mit dem Kali darin vorkommen, beim Eisenoxyd, der Thonerde, dem Antimonoxyd u. s. w., erwähnen. So wie sich das Antimonoxyd, welches sich gegen starke Basen als Säure verhält, mit der Weinsäure und dem weinsauren Kali verbindet, so ist dieses gleichfalls mit der arsenichten Säure und der Borsäure der Fall. Die Verbindung von weinsaurem Kali und weinsaurer Borsäure krystallisirt nicht; man erhält sie, wenn man 3 Th. Weinstein und 1 Th. krystallisirte Borsäure zusammen in Wasser auflöst, nimmt man mehr Borsäure, so krystallisirt diese aus der concentrirten Auflösung heraus. Dampft man diese zur Trockne, so enthält der Rückstand kein Krystallisationswasser, was auch Statt findet, wenn man die Verbindung blofs an der Luft trocknet, sie besteht demnach aus $(\dot{K}+\ddot{B})C^8H^4O^{10}$, und es geht sowohl das Wasser der Borsäure als das des Weinsteins fort; es löst sich die so erhaltene Verbindung in $\frac{1}{4}$ kochendem und $\frac{3}{4}$ warmem Wasser auf. Eine Verbindung, welche hierher gehört, erhält man, wenn man 3 Theile Weinstein und 1 Theil Borax (borsaures Natron) in 10 Theilen Wasser auflöst und zur Trockne abdampft. Diese Menge giebt an trocknem Salz 3,6 Theile, und bildet eine zähe, klebrige Masse, die an der Luft feucht wird und sich in einer gleichen Menge Wasser auflöst; sie besteht aus einem Gemenge von neutralem weinsauren Kali, weinsaurem Kali-Natron und weinsaurer Borsäure, $\dot{K}^2C^8H^4O^{10}$, $(\dot{K}+\dot{N}a)C^8H^4O^{10}$ und $\ddot{B}^2C^8H^4O^{10}$. Das weinsaure Natron geht gleichfalls eine Verbindung mit weinsaurer Borsäure ein, welche man erhält, wenn man zu zweifach-weinsaurem Natron Borsäure setzt.

Tartarus boraxatus.

Neutrales weinsaures Kali. Man kann dieses Salz als Nebenprodukt bei der Darstellung der Weinsäure erhalten, wenn man nämlich, nachdem man die überschüssige Säure des Weinsteins mit kohlensaurem Kalk abgesättigt hat, die Auflösung filtrirt und abdampft (s. Weinsäure Bd. 1, 2.). Gewöhnlich gewinnt man es, indem man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Kali so lange Weinstein hinzusetzt, bis sie neutral reagirt; sie wird filtrirt, um das ausgeschiedene Kalksalz zu trennen, und in der Regel zur Trockne abgedampft; doch kann man es leicht in grofsen und schönen Krystallen erhalten, welche sich an der Luft, wenn diese nicht sehr feucht ist, nicht verändern. Das ausgeschiedene Kalksalz ist gewöhnlich unzersetzte weinsaure Kalkerde, welche nur, wenn sie mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht wird, schnell in kohlensaure Kalkerde sich umändert.

Neutrales weinsaures Kali, $\dot{K}^2 C^8 \bar{H}^4 O^{10} + \dot{\bar{H}}$.

42. Schwefelkalium. Kalium und Schwefel verbinden sich in fünf verschiedenen Verhältnissen; die erste Verbindung entspricht dem Oxyd, die dritte dem Superoxyd. Man kann diese erhalten, indem man Kalium und Schwefel zusammen erhitzt, oder indem man Schwefelwasserstoffgas in eine Kaliauflösung so lange leitet, als noch etwas aufgenommen wird, dann eben so viel Kaliauflösung hinzusetzt, die Flüssigkeit beim Ausschlufs der Luft zur Trockne abdampft, und den Rückstand bis zum Schmelzen erhitzt; das erste Schwefelkalium, welches man so erhält, schmilzt man in verschiedenen Verhältnissen mit Schwefel zusammen.

Kalium und Schwefel.

Schmilzt man kohlensaures Kali mit Schwefel zusammen, so findet schon beim Schmelzpunkt des Schwefels eine Einwirkung Statt, indem Kohlensäure entweicht. Nimmt man gleiche Theile, so kann man bei einer Temperatur unter 250° die Zersetzung vollständig bewirken, so dafs alle Kohlensäure ausgetrieben wird und die Masse

Verhalten des Schwefels zum kohlensauren Kali unter 250°,

ruhig fliefst; sie löst sich, bis auf eine kleine Menge überschüssig zugesetzten Schwefels, mit dunkelbrauner Farbe in Wasser auf. In der Auflösung ist weder Kohlensäure noch Schwefelsäure enthalten, sondern nur die höchste Schwefelungsstufe des Kaliums, das Fünffach-Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali. Von drei Theilen Kali geben zwei Theile ihren Sauerstoff an Schwefel ab, welcher sich damit zu unterschweflichter Säure verbindet, die mit dem dritten Theil Kali ein neutrales Salz bildet; die zwei Theile Kalium vereinigen sich mit Schwefel zu Schwefelkalium, $3\dot{K}$ und $12S = 2KS^5$ und $\dot{K}\bar{S}$.

beim Kochpunkt des Schwefels.

Steigert man die Temperatur beim Schmelzen bis zum Kochpunkte des Schwefels, oder bis zu einer schwachen Rothglühhitze, so ist in der Masse schwefelsaures Kali enthalten; denn beim Kochpunkte des Schwefels zersetzt sich das unterschweflichtsaure Kali in Fünffach-Schwefelkalium und schwefelsaures Kali, $12\dot{K}\ddot{\bar{S}} = 9\dot{K}\dddot{S}$ und $3KS^5$. Durch Alkohol kann man das Schwefelkalium, welches darin löslich ist, von unterschweflichtsaurem oder schwefelsaurem, welche darin unlöslich sind, trennen. Auch kann man die Auflösung bis zu einem bestimmten Punkt eindampfen und zum Krystallisiren hinstellen. Das Kalisalz krystallisirt dann heraus und man kann die Krystalle von der Mutterlauge befreien, indem man sie auf Thon unter eine Glasglocke legt. Drei Verbindungen des Schwefels mit Kalium sind von besonderem Interesse, das Einfach-, das Dreifach- und das Fünffach-Schwefelkalium.

Einfach-Schwefelkalium, KS.

43. Einfach-Schwefelkalium, nach der oben angeführten Weise dargestellt, schmilzt bei einer etwas erhöhten Temperatur und bildet, erkaltet, eine zinnoberrothe krystallinische Masse, löst sich leicht in Wasser auf, ist aber durch Verdampfen desselben nicht krystallisirt zu erhalten. Mengt man 4 Th. schwefelsaures Kali und 1 Th. Kohle mit einander und erhitzt das Gemenge, so bildet sich wahrscheinlich bei der niedrigsten Tem-

Temperatur, bei welcher die Einwirkung Statt findet, Dreifach-Schwefelkalium, kohlensaures Kali und Kohlenoxydgas ($3\dot{K}\dddot{S}$ u. $8C = KS^3$, $2\dot{K}\ddot{C}$ und $6\dot{C}$), bei gesteigerter Temperatur aber, indem die im Ueberschufs zugesetzte Kohle auf das kohlensaure Kali einwirkt. die niedrigeren Schwefelungsstufen und Kohlenoxydgas. Die Auflösung des Einfach-Schwefelkaliums entwickelt, mit Säuren versetzt, nur Schwefelwasserstoff; der wässerige Auszug des so eben erwähnten geglühten Gemenges Schwefelwasserstoff und Kohlensäure und Schwefel scheidet sich aus.

Schwefelkalium ist ein Pyrophor.

Mengt man 2 Th. schwefelsaures Kali und 1 Th. Kienrufs innig mit einander, und erhitzt das Gemenge bis zur starken Rothglühhitze, so erhält man das Schwefelkalium, da man einen Ueberschufs von Kohle anwendet, in so fein vertheiltem Zustande, dafs jedes Stäubchen davon, an die Luft gebracht, sich entzündet; es ist also ein Pyrophor.

Dreifach-Schwefelkalium, KS^3.

44. **Dreifach-Schwefelkalium.** Wenn man 100 Th. wasserfreies kohlensaures Kali mit 58,22 Th. Schwefel zusammen erhitzt, so mufs man, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben, die Temperatur bis zum schwachen Rothglühen steigern. Zuerst bildet sich unterschweflichtsaures Kali, welches durch die erhöhte Temperatur zersetzt wird, so dafs die Masse, wenn sie ruhig fliefst, aus einem Gemenge von Dreifach-Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali besteht; denn $4\dot{K}\ddot{C}$ und $10S = 3KS^3$, $\dot{K}\dddot{S}$ und $4\ddot{C}$. Hat man mehr kohlensaures Kali angewandt, so bildet sich stets diese Schwefelverbindung und der angewandte Ueberschufs an kohlensaurem Kali bleibt unzersetzt. Dieses Schwefelkalium läfst sich sowohl mit kohlensaurem als schwefelsaurem Kali zusammenschmelzen, so dafs diese Verbindungen sich also gegenseitig auflösen. Erhitzt man ein Gemenge von diesem Schwefelkalium mit kohlensaurem Kali bis zur Weifsglühhitze, so wird Kohlen-

säure ausgetrieben und eine niedrigere Schwefelverbindung gebildet.

Fünffach-Schwefelkalium, KS^5.

45. Fünffach-Schwefelkalium. Setzt man zum Einfach-Schwefelkalium einen Ueberschufs von Schwefel hinzu und erhitzt das Gemenge, so destillirt so viel Schwefel ab, bis Fünffach-Schwefelkalium zurückbleibt; schmilzt man dieses nachher mit mehr Schwefel zusammen, so bilden sich beim Erkalten zwei Schichten, wovon die unterste Fünffach-Schwefelkalium, und die oberste Schwefel ist. Man erhält es auch, wie schon angeführt worden ist, wenn man gleiche Theile Schwefel und kohlensaures Kali zusammen schmilzt; den überschüssigen Schwefel (denn $\frac{94}{100}$ Schwefel sind hinreichend) kann man abdestilliren. Bei einer erhöhten Temperatur zersetzt sich das Fünffach-Schwefelkalium in Dreifach-Schwefelkalium und Schwefel.

Hepar sulphuris.

Die Schwefelleber der Pharmakopöen (hepar sulphuris) hat den Namen von ihrer Leberfarbe erhalten, sie besteht aus Schwefelkalium und je nachdem man eine niedrigere oder höhere Temperatur bei ihrer Bereitung angewendet hat, aus schwefelsaurem oder unterschweflichtsaurem Kali. Die Schwefelleber der neuen preufsischen Pharmakopoe, zu welcher man auf 2 Th. kohlensaures Kali 1 Th. Schwefel nimmt und die man bei gelinder Hitze bereitet, enthält Dreifach-Schwefelkalium und unterschweflichtsaures Kali.

Kalihydrat und Schwefel.

46. Erhitzt man Kalihydrat mit Schwefel, so bildet sich unterschweflichtsaures Kali und Schwefelkalium. Dasselbe findet Statt, wenn man eine concentrirte Auflösung von Kali mit Schwefel kocht. Nimmt man einen Ueberschufs von Schwefel, so bildet sich die höchste Schwefelungsstufe. Diese Auflösung wendet man zur Darstellung des präcipitirten Schwefels an. Setzt man zu derselben verdünnte Schwefelsäure hinzu, so wird zuerst das Schwefelkalium zerlegt, indem Schwefelwasserstoff entweicht, Schwefel niederfällt und schwefelsaures Kali sich bildet, und nachher das unterschweflichtsaure Kali, wodurch

gleichfalls schwefelsaures Kali sich bildet, Schwefel niederfällt und schweflichte Säure frei wird. Der Schwefelwasserstoff, welcher noch in der Auflösung vorhanden ist, wird davon zerlegt, indem sich Wasser bildet und Schwefel ausscheidet. Würden das unterschweflichtsaure Kali und Schwefelkalium zu gleicher Zeit sich zersetzen, so würde nur Schwefel niederfallen und schwefelsaures Kali sich bilden, indem nämlich so viel schweflichte Säure frei werden würde, als nothwendig ist, um den Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Welche Erscheinungen bei der Zerlegung des Schwefelkaliums sonst Statt finden, habe ich schon früher angeführt (s. Bd. I, 2. Schwefelwasserstoff).

Darstellung von *Sulphur praecipitatum*.

Zur Darstellung von präcipitirtem Schwefel wendet man jedoch viel zweckmäfsiger die wässerige Auflösung des Gemenges von Fünffach-Schwefelkalium und unterschweflichtsaurem Kali an, welches man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen kohlensaurem Kali und Schwefel erhält. Das Schmelzen kann man in einer Kruke von Steingut oder in einem hessischen Tiegel vornehmen. Die Temperatur steigert man allmählig, indem man besonders den unteren Theil des Tiegels erhitzt, und rührt die Masse, um das Steigen zu verhüten, fortdauernd um. Auch ist es unstreitig besser, zur Bereitung der officinellen Schwefelleber auf 1 Th. kohlensaures Kali 1 Th. Schwefel zu nehmen. Am reinsten erhält man den präcipitirten Schwefel aus der Calciumverbindung (s. u. Schwefelcalcium).

Die Verbindungen des Schwefels mit dem Kalium, welche sich alle in Wasser auflösen, machen es höchst wahrscheinlich, dafs die Schwefel-, Chlor-, Brom- und andere Verbindungen dieser Art, ohne sich zu zerlegen, in Wasser sich auflösen; denn wenn sie sich in Wasser so auflösten, dafs Kali gebildet würde, so müfste man eben so viele Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff annehmen, als es Schwefelverbindungen des Kaliums giebt.

Kaliumsulphhydrat, $KS+HS$.

47. **Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.** Leitet man in eine Auflösung von Kali, welche man in eine tubulirte Retorte giefst, so lange Schwefelwasserstoff hinein, bis sie nichts davon mehr aufnimmt, und dampft diese Auflösung in der Retorte bis zur Syrupsdicke ein, so krystallisirt beim Erkalten diese Verbindung heraus; der Luft ausgesetzt, zerfliesst sie.

Ausserdem verbindet sich noch das Schwefelkalium mit Schwefelkohlenstoff und mit vielen Schwefelmetallen, welche letztere Verbindungen ich jedoch bei den Schwefelmetallen selbst erst anführen werde.

Chlorkalium, $K\text{Cl}$.

48. **Chlorkalium.** Man erhält es aus der Mutterlauge verschiedener Salzsoolen, wie ich später anführen werde. Ferner besteht das Salz, welches bei dem Raffiniren des Salpeters in der Mutterlauge zurückbleibt, gröfstentheils aus Chlorkalium; in der Pottasche ist gleichfalls Chlorkalium enthalten. Man erhält es ferner, wenn man die Kaliseifen durch Kochsalz zersetzt, um sie in Natronseifen umzuändern, bei der Darstellung der Weinsteinsäure, des chlorsauren Kali's, und bei verschiedenen Operationen als Nebenproduct. Dieses unreine Chlorkalium wird in der Alaunfabrication verwandt; ich werde bei dieser darauf zurückkommen. Da 1 Th. gepulvertes Chlorkalium, wenn man es zu 4 Th. Wasser schüttet, eine Temperaturerniedrigung von 11°,4 während eine gleiche Menge Kochsalz nur eine von 1°,9 hervorbringt, so hat man das Thermometer als ein Prüfungsmittel für den Chlorkaliumgehalt angewandt, wenn es mit Chlornatrium gemengt ist. Wenn das Salz, um Gefrornes zu machen, angewandt wird, so ist diese Prüfungsmethode anwendbar; bei der Alaunfabrication ist es besser zu bestimmen, wie viel Alaun durch eine bestimmte Quantität des Salzgemenges gebildet wird, wenn man es zu einem concentrirten Auszug der gerösteten Alaunerde hinzusetzt. Chlorkalium erhält man rein, wenn man kohlensaures Kali mit Salzsäure sättigt, und in Würfeln krystallisirt, wenn man die Auflösung zur Krystallisation

abdampft und erkalten läfst. Es ist wasserfrei, hat ein spec. Gewicht von 1,84, schmilzt bei der Rothglühhitze: stärker erhitzt, verflüchtigt es sich.

Jodkalium, K J.

49. Jodkalium. Setzt man so lange Jod zu einer Kaliauflösung hinzu, bis sie anfängt braun zu werden, so ist kein freies Kali in der Flüssigkeit mehr vorhanden, sondern nur Jodkalium, jodsaures Kali und etwas freies Jod, wodurch die Flüssigkeit braun gefärbt erscheint; man versetzt sie mit etwas Kali, bis die Farbe verschwindet. Das jodsaure Kali, welches sich gröfstentheils ausscheidet, glüht man, wodurch es in Jodkalium umgeändert wird. Die Auflösung des Jodkaliums dampft man ab, und glüht sie gleichfalls, um das beigemengte jodsaure Kali zu zersetzen.

$6\dot{K}$ und $6J = 5KJ$ und $K\overset{.....}{J}$

Darstellung des Jodkaliums im Grofsen.

Bei der Darstellung im Grofsen dampft man die ganze Auflösung mit dem jodsauren Kali zusammen ein, reibt den trocknen Rückstand mit $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{10}$ Kohle zusammen und entzündet das gelind erhitzte Gemenge, worauf die Kohle sich mit dem Sauerstoff des jodsauren Kali, welches dadurch in Jodkalium umgeändert wird, unter Verglimmen verbindet. Das so erhaltene Jodkalium löst man in Wasser auf, und dampft die Auflösung zur Krystallisation ab. Sehr vortheilhaft ist die Bereitung des Jodkaliums vermittelst Eisen. Eisendraht in Stücken übergiefst man in einem Kolben mit etwas Wasser, setzt 3 Th. Jod hinzu und läfst ihn so lange damit digeriren, als noch Eisen sich mit Jod verbindet, filtrirt dann die Flüssigkeit, setzt 1 Th. Jod hinzu und wenn dieses sich gelöst hat, eine Auflösung von kohlensaurem Kali, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Man erhitzt darauf die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, der dadurch so dicht wird, dafs er sich dann leicht durch Filtration trennen läfst. Er ist schwarz, wird, was sehr interessant ist, vom Magnet angezogen und besteht aus der bekannten Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd. Die Flüssigkeit dampft man zur Krystallisation ab und beim Erkalten derselben erhält man das Jodkalium in Krystallen; diese sind Würfel zu-

($3Fe$ u. $4J = \overline{Fe}J^3$ u. FeJ; $\overline{Fe}J^3$, FeJ u. $4\dot{K}\ddot{C} = \dot{F}e\dddot{\overline{F}}e$, $4KJ$ und $4\ddot{C}$)

weilen mit den secundären Flächen desselben; 4 Th. lösen sich in 3 Th. kaltem und in etwas weniger als 2 Th. kochendem Wasser. Die Auflösung dieser Verbindung, so wie die mehrerer anderer Jodverbindungen, lösen Jod auf und bilden damit braun gefärbte Auflösungen.

Cyankalium, K Cy.

50. Cyankalium. Man stellt es am bequemsten dar, wenn man Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz), von welchem man durch gelindes Erhitzen das Krystallisationswasser ausgetrieben hat, bis zur Rothglühhitze in einer eisernen Retorte erhitzt, welche der ähnlich ist, die man zur Destillation des Kaliums anwendet oder auch in einem eisernen Tiegel. Das Cyaneisen wird zersetzt und man fährt, so lange sich Gas entwickelt, ohne die Temperatur zu steigern, mit dem Heitzen fort. Das Stickstoffgas entweicht das zurückbleibende Cyankalium schmilzt und trennt sich gröfstentheils vom Kohleneisen, und man sucht so viel als möglich die kleinen Krystalle von der schwarzen Masse zu trennen, welche man pulverisirt und mit Wasser auszieht. Die filtrirte Auflösung dampft man in einer Retorte ab, bis sich eine Krystallhaut zeigt; beim Erkalten derselben krystallisirt Cyankalium heraus, und man erhält es in Würfeln mit den secundären Flächen desselben. Man kann es sehr gut anwenden, um andere Cyanmetalle darzustellen, indem man die Auflösung derselben mit einer Auflösung von Cyankalium fällt. Wenn man Cyaneisenkalium mit einem Zusatz von kohlensaurem Kali schmilzt, so zersetzt sich auch dabei das Cyaneisen so, dafs auf dessen Kosten sich entweder kein oder nur wenig Cyankalium bildet. Der Zusatz bewirkt aber eine leichtere Trennung von dem zurückbleibenden Kohleneisen und ist dann anzurathen, wenn eine Beimengung von kohlensaurem und cyansaurem Kali nicht schädlich ist, wie bei der Anwendung zur galvanischen Versilberung, Vergoldung u. d. gl.

2. Natrium.

Eigenschaften,

51. Das Natrium ist bei + 50° weich, bei 90°

schmilzt es, bei der gewöhnlichen Temperatur läfst es sich schneiden und ist dehnbar, bei einer niedrigen Temperatur zeigt ein zerbrochenes Stückchen einen krystallinischen Bruch, und bis zur Rothgluth erhitzt, läfst es sich überdestilliren; es ist flüchtiger als Kalium. Das Natrium ist weifs, dem Silber ähnlich; sein specifisches Gewicht ist bei + 15° 0,972.

Darstellung des Natriums.

52. Das Natrium stellt man genau auf dieselbe Weise dar, wie das Kalium. Ein inniges Gemenge aus Kohle und kohlensaurem Natron erhält man, wenn man 6 Th. wasserfreies kohlensaures Natron in so wenig Wasser als möglich auflöst, und diese Auflösung auf 2 Th. Kohlenpulver giefst. Unter Umrühren trocknet man die Masse in einem Kessel ein, und mengt sie, wenn sie vollständig trocken ist, mit 1 Th. Kohle in kleinen Stückchen. Weder bei der Darstellung, noch bei der Destillation darf man von der beim Kalium angegebenen Methode abweichen. Die Darstellung des Natriums, da es flüchtiger als Kalium ist, findet bei einer etwas niedrigeren Temperatur als die des Kaliums Statt, und ist daher leichter.

Natrium und Sauerstoff.

53. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Natrium allmählig; wenn es bis zum Rothglühen erhitzt wird, entzündet es sich. Auf Wasser geworfen, oxydirt es sich, ohne sich zu entzünden; mit wenig Wasser angefeuchtet, oder auf einer klebrigten Flüssigkeit findet dieses jedoch Statt.

Das Suboxyd, das wasserfreie Oxyd und das Superoxyd stellt man beim Natrium wie beim Kalium dar; sie sind den entsprechenden Kaliumverbindungen sehr ähnlich.

Die Zusammensetzung des Natrons hat man auf dieselbe Weise, wie die des Kali's, gefunden, 100 Th. Natrium sind darin mit 34,37 Th. Sauerstoff verbunden; das Natron enthält also 25,58 p. C. Sauerstoff.

Der Name Natron kommt von *νίτρον*, Laugensalz, Waschsalz, her, und dieses von *νίζω*, *νίπτω*, wa-

schen; von *νίτρον* ist *νιτρόω*, mit Lauge waschen, abgeleitet. Mit *νίτρον* konnten die Griechen also nie Salpeter bezeichnen; erst bei den Römern wurden efflorescirende Salze im Allgemeinen *nitrum* genannt, und daher erhielt später der Salpeter den Namen Nitrum.

Natronhydrat, $\dot{Na}\ddot{H}$. Darstellung.

54. **Natronhydrat.** Man erhält das Natronhydrat ganz auf dieselbe Weise, wie das Kalihydrat, doch muſs man etwas mehr Kalkerde anwenden. Auf 1 Th. kohlensaures Natron müſste man, wenn blos kohlensaure Kalkerde gebildet wird, 0,529 Kalkerde nehmen, die Zersetzung findet jedoch nur dann schnell Statt, wenn man doppelt so viel Kalkerde anwendet; vielleicht bildet sich auch dabei, wie beim Kali, eine Verbindung von kohlensaurer Kalkerde mit Kalkerdehydrat.

Eigenschaften.

Das Natronhydrat ist fast in jeder Hinsicht dem Kalihydrat ähnlich; erhitzt, bleibt, wie beim Kalihydrat, ein Atom Wasser, $22\frac{1}{2}$ p. C., mit dem Natron verbunden, zurück, und bis zum starken Rothglühen erhitzt, verflüchtigt sich das Natronhydrat, $\dot{Na}\ddot{H}$. Aus einer concentrirten Auflösung in Wasser krystallisirt eine Verbindung mit mehr Wasser heraus. Der Luft ausgesetzt, zerflieſst es zuerst, indem es Wasser anzieht, und wird nach einiger Zeit, indem es Kohlensäure aufnimmt, wieder fest. Da man das kohlensaure Natron viel leichter rein, und besonders leicht frei von Kieselsäure darstellen kann, so ist, wenn es gleichgültig ist, ob man Kali oder Natron anwendet, das Natron stets vorzuziehen.

Das Natron ist eine schwächere Basis als das Kali; schwefelsaures Natron mit Kali versetzt, giebt Natron und schwefelsaures Kali.

Schwefelsaures Natron, $\dot{Na}\dddot{S}+10\ddot{H}$ Glaubersalz. Eigenschaften.

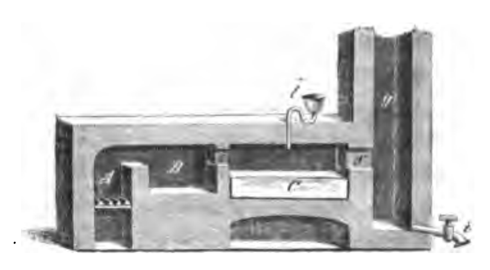
55. **Schwefelsaures Natron, Glaubersalz.** Das schwefelsaure Natron ($\dot{Na}\dddot{S}+10\ddot{H}$) erhält man im Handel ganz rein in groſsen durchsichtigen Krystallen, welche Anfangs kühlend, nachher bitter schmecken; sie enthalten 55,76 p. C. Wasser, und schmelzen in diesem

Wasser. Man erhält diese Krystalle, wenn man eine gesättigte Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur und unter derselben krystallisiren läfst; sie verwittern an der Luft. Aus einer Auflösung, deren Temperatur über 33° ist, krystallisirt es wasserfrei heraus. Aus einer erwärmten Auflösung, wahrscheinlich zwischen 20° bis 33°, erhält man es mit weniger Wasser verbunden; bis zur Rothglühhitze erhitzt, schmilzt es. Bei 33° ist das schwefelsaure Natron am löslichsten in Wasser; unter und über dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit ab; auf dieselbe Weise verhält sich das selensaure und schweflichtsaure Natron; 100 Th. Wasser lösen bei 0° 12 Th., bei 18° 48 Th., bei 33° 322 Th., und bei 50° 262 Th. krystallisirtes wasserhaltiges schwefelsaures Natron auf.

Vorkommen,

Das schwefelsaure Natron kommt im Meerwasser, in Salzsoolen, in Mineralquellen und überhaupt häufig im Quellwasser vor. Bei weitem die gröfste Menge des schwefelsauren Natrons, die im gewöhnlichen Leben und zwar hauptsächlich zur Darstellung von kohlensaurem Natron verbraucht wird, stellt man durch Zersetzung des Kochsalzes in Flammenöfen dar, indem man auf den Heerd des Flammenofens das Kochsalz schüttet und darauf die Schwefelsäure giefst. Die salzsauren Dämpfe, welche aus dem Schornsteine des Flammenofens entweichen und die Vegetation der Umgegend zerstören würden, leitet man entweder durch hohe Schornsteine ab (in Glasgow hat ein solcher 432 Fufs) oder auch in unterirdische Kalksteinbrüche, wodurch Chlorcalcium und Kohlensäure gebildet werden, indem man den Zug durch einen besonderen erhitzten Abzugsschornstein bewirkt. In einigen Fabriken verdichtet man sie in Schornsteinen, die mit Bruchstücken von Feuersteinen gefüllt sind, über welche man Wasser langsam herunterfliefsen läfst. Man wendet alsdann einen doppelten Ofen an; in den hintern Theil desselben *C* ist eine Bleipfanne eingemauert, in

Darstellung desselben aus Kochsalz vermittelst Schwefelsäure,



welche man gewöhnlich 3 Centner Kochsalz hineinschüttet, auf welches durch den Trichter *l* 3 Centner Schwefelsäure von 1,63 spec. Gew. gegossen werden. Durch 3 Oeffnungen *f* entweichen die salzsauren Dämpfe in den Schornstein *g*; das mit Salzsäure gesättigte Wasser läfst man durch den thönernen Hahn *i* von Zeit zu Zeit ab. Hat die Entwickelung der salzsauren Dämpfe merklich nachgelassen und die Masse eine gewisse Consistenz angenommen, so wird letztere aus der Pfanne herausgekrückt, zu welchem Behuf diese vorn einen Ausschnitt hat, der während der Arbeit durch mit Thon verstrichene Mauersteine verschlossen ist. Die herausgekrückte Masse wird alsdann in den vordern Theil des Ofens *B* eingetragen und darin zu einer weifsen Salzmasse von 3½ Centner eingetrocknet, während in dem hintern Theil ein neues Gemenge von Kochsalz mit Schwefelsäure eingetragen, welches durch die durch fünf Oeffnungen *e* einströmende heifse Luft gehörig erwärmt wird. Ist die Gewinnung der Salzsäure von besonderer Wichtigkeit, so zersetzt man das Kochsalz in eisernen Cylindern, oder in grofsen eisernen Kasten (s. Bd. I, 2. Salzsäure). In einigen Fabriken wird das Kochsalz in gläsernen Retorten in Galeerenöfen (s. Bd. I, 2. Salpetersäure) mit einem Ueberschufs von Schwefelsäure zerlegt; die Salzsäure ist alsdann sehr rein, das schwefelsaure Natron ist jedoch sauer und mufs mit so viel Kochsalz geglüht werden, als nöthig ist, um die neutrale Verbindung zu erhalten.

vermittelst Eisenvitriol,

In Schöningen zersetzte man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul (Eisenvitriol) und Kochsalz, bei einer niedrigen Temperatur zur Zeit des Winters zusammengemengt. Das schwefelsaure Natron kry-

stallisirte fast ganz heraus, indem Eisenchlorür und unzersetztes Kochsalz in der Auflösung blieben. Wenn man Eisenvitriol und Kochsalz zusammen im Flammenofen erhitzt, so erhält man gleichfalls schwefelsaures Natron, indem theils Eisenchlorid sich verflüchtigt, theils Eisenoxyd zurückbleibt und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelt.

aus dem Pfannenstein und der Mutterlauge der Soole.

56. Bei verschiedenen Salinen, z. B. in Schönebeck, enthält, wie ich beim Kochsalz anführen werde, sowohl die Mutterlauge, als der Pfannenstein der Soole schwefelsaures Natron. Der Pfannenstein wird in grofsen Kasten mit Wasser zu wiederholten Malen übergossen; was ungelöst zurückbleibt, ist fast nur Gyps. Die nicht gesättigten Auflösungen werden auf neuen Pfannenstein, die gesättigten in grofse Behälter gegossen, in denen bei sehr niedriger Temperatur im Winter das schwefelsaure Natron herauskrystallisirt. Je gröfser die Kälte ist, desto mehr Glaubersalz gewinnt man. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit gewinnt man durch Eindampfen Kochsalz, Mutterlauge und Pfannenstein. Der Pfannenstein wird mit dem Pfannenstein der Soole, und die Mutterlauge mit der Mutterlauge der Soole verarbeitet. Aus der Mutterlauge der Soole gewinnt man im Winter durch Krystallisation schwefelsaures Natron und aus der zurückbleibenden Auflösung so lange durch Eindampfen Kochsalz bis sich ein anderes Salz ausscheidet. Aus der Flüssigkeit, welche alsdann in einen Behälter abgelassen wird, scheiden sich beim Erkalten schwefelsaures Kali und Chlorkalium aus, und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit gewinnt man noch beim Verdampfen Kochsalz. Die zurückbleibende concentrirte Mutterlauge enthält Chlormagnesium, wovon ein Theil beim Erkalten herauskrystallisirt, und keine Kalkerde. Das Glaubersalz aus dem Pfannenstein ist reiner als das aus der Mutterlauge, und wird in eisernen Gefäfsen in heifsem Wasser von 33° aufgelöst. Die Auflösung läfst man in Tonnen erkalten, und das

Salz an Stäben krystallisiren. Das Chlorkalium und schwefelsaure Kali werden zur Alaunfabrication verwandt. Das Chlormagnesium wird durch Kalkerde zerlegt, das Chlorcalcium zur Salmiakfabrication und die Magnesia zur Darstellung von schwefelsaurer Magnesia verwandt. Dem Chlormagnesium ist eine geringe Menge Brommagnesium beigemengt; bei diesem Salze werde ich anführen, wie man daraus Brom gewinnt.

Zweifach-schwefelsaures Natron, $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}+\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}}+2\dot{\bar{\text{H}}}$.

57. **Zweifach-schwefelsaures Natron.** Wenn man zu dem neutralen Salz eben so viel Säure hinzusetzt, als es enthält, und die Auflösung bis zur Krystallisation abdampft, so erhält man zweifach-schwefelsaures Natron, $\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}^2+3\dot{\bar{\text{H}}}=\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}+\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}}+2\dot{\bar{\text{H}}}$, in grofsen durchsichtigen Krystallen. Setzt man nur halb so viel Säure zum neutralen Salz hinzu, so erhält man ein saures Salz in schönen Krystallen, $3\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}+\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}}+2\dot{\bar{\text{H}}}$, welches weniger Säure als das zweifach-schwefelsaure Natron enthält. Zuweilen erhält man gut bestimmbare Krystalle, $3\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}+\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}}$, welche weniger Wasser enthalten.

$3\dot{\text{Na}}\dddot{\text{S}}+\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}}+2\dot{\bar{\text{H}}}$.

Unterschweflichtsaures Natron, $\dot{\text{Na}}\ddot{\bar{\text{S}}}+5\dot{\bar{\text{H}}}$.

58. **Unterschweflichtsaures Natron.** Man erhält es am bequemsten, wenn man eine concentrirte Lösung von schweflichtsaurem Natron (s. unten pag. 64 b,) mit Schwefel in Ueberschufs kocht, zur Trockne abdampft, den Rückstand in wenig Wasser wieder auflöst und krystallisiren läfst. Zuweilen erhält man es bei der Darstellung des kohlensauren Natrons im Grofsen, wenn beim Schmelzen Schwefelnatrium sich gebildet hat, welches an der Luft sich in unterschweflichtsaures Natron umändert. Es bildet farblose, grofse, gut bestimmbare Krystalle, $\dot{\text{Na}}\ddot{\bar{\text{S}}}+5\dot{\bar{\text{H}}}$, die sich leicht in Wasser lösen; gelinde erhitzt, schmelzen sie in ihrem Krystallisationswasser und bleiben lange Zeit flüssig, ein kleiner Krystall in die flüssige erkaltete Masse geworfen, bewirkt sofort ein Erstarren derselben. Kein Salz zeigt diese Erscheinung so ausgezeichnet. Es wird in der Daguerreotypie angewendet.

59. **Kohlensaures Natron.** Das einfach-kohlensaure Natron ist für wissenschaftliche Untersuchungen und durch die Anwendung im praktischen Leben von sehr grofser Wichtigkeit. Man erhält es im Handel ganz rein und in grofsen Krystallen ($\dot{N}a\ddot{C}+10\dot{H}$), welche an der Luft verwittern. Es ist in zwei Theilen kalten und in einem Theil kochenden Wassers löslich. Läfst man die gesättigte Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur und darunter krystallisiren, so erhält man das gewöhnliche Salz, welches 62,85 p. C. Wasser enthält; enthält die Auflösung Natronhydrat, so krystallisirt es gleichfalls in schönen Krystallen heraus, welche nicht verwittern, und in denen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff des Wassers wie 1 : 7 sich verhält. Läfst man die Auflösung bei einer erhöhten Temperatur krystallisiren, so enthalten die Krystalle 17,74 p. C. Wasser. Dampft man die Auflösung unter Aufkochen ein, so erhält man das sogenannte Natronmehl, welches ungefähr eben so viel Wasser enthält. Erhitzt man die gewöhnlichen Krystalle, so scheidet sich ein Theil kohlensaures Natron aus, welches einen Theil seines Wassers an einen andern Theil des Salzes abgegeben hat, das sich darin auflöst. Bei einer schwachen Rothglühhitze schmilzt das kohlensaure Natron zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirt.

Kohlensaures Natron, $\dot{N}a\,\ddot{C}$.

Verbindung desselben mit Wasser.

Das kohlensaure Natron wird in geringer Menge aus der Asche von Strandgewächsen, gewöhnlich aus schwefelsaurem Natron gewonnen. Das unreine kohlensaure Natron nennt man **Soda**, Sodasalz; Sode, Söde oder Sud kommt von Sieden. Man versteht darunter eine Flüssigkeit, welche man hat sieden lassen.

Soda.

60. Die Asche der am Meerstrande wachsenden Pflanzen enthält gröfsere oder geringere Mengen von kohlensaurem Natron; als wesentlicher Bestandtheil sind in den Meerpflanzen Verbindungen von vegetabilischen Säuren mit Kali und Kalkerde, wie in den Landpflanzen, enthalten, welche beim Verbrennen in kohlensaure Salze

Gewinnung aus Pflanzen des Meerstrandes.

umgeändert werden; das Kalisalz zersetzt sich mit den Salzen des Meerwassers, womit die Pflanze getränkt ist, zu kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Natron und zu schwefelsaurem Kali. Im Handel kommen als wesentlich verschieden zwei Arten von Aschen vor: die Barilla und der Kelp. Die *Barilla* wird in Spanien durch Einäschern der Salsola Soda gewonnen, welche für diesen Zweck auf grofsen, von dem Meere abgedämmten Feldern, auf die man von Zeit zu Zeit vermittelst Schleusen Meerwasser treten läfst, angebaut. Wenn die Pflanze reif geworden ist, wird sie abgemäht, und nachdem der Saame für die nächstfolgende Aussaat gewonnen ist, eingeäschert. Die Asche enthält 14—20 p. C. kohlensaures Natron. Der *Kelp* wird aus verschiedenen Fucusarten gewonnen, enthält nur 2—5 p. C. kohlensaures Natron und wird deswegen mehr zur Darstellung von schwefelsaurem Kali und aufserdem zur Joddarstellung (s. unten p. 87) verwandt.

Barilla.

Kelp.

Da Salsola Soda in der Luft wächst und mit süfsem Wasser (Regen, Thau) benetzt wird, die Fucusarten aber im Meerwasser selbst wachsen, so sind diese verhältnifsmäfsig mit einer gröfsern Quantität Magnesia-Salzen getränkt und das bei der Einäscherung gebildete kohlensaure Kali wird also hauptsächlich von diesen und weniger vom Chlornatrium zerlegt.

Aus der Barilla und einigen andern ähnlichen Aschen gewinnt man durch Ausziehen mit Wasser, Abdampfen der Lösung zur Krystallisation und Hinstellen das kohlensaure Natron rein und in Krystallen, bei einer sehr niedrigen Temperatur am vollständigsten.

Darstellung der Soda aus schwefelsaurem Natron.

61. Da der Preis des Kochsalzes und des schwefelsauren Natrons viel niedriger als der des kohlensauren Natrons ist, so hat man unzählige Versuche angestellt, es daraus zu gewinnen. Wenn man 4 Th. Bleiglätte (Bleioxyd) mit einer Auflösung von 1 Th. Kochsalz in 4 Th. Wasser vermischt und damit einen Tag stehen läfst, so erhält man Natron und eine Verbindung

von Chlorblei mit Bleioxyd. In feuchten Mauern findet zwischen Kochsalz und dem Kalk des Mörtels eine ähnliche Zersetzung Statt, das Natron zieht aber bald Kohlensäure an und effloreseirt an den Wänden. Man kann also direct Natron und folglich auch kohlensaures Natron aus dem Kochsalz erhalten, jedoch nicht mit Vortheil; man wendet deswegen schwefelsaures Natron an, dessen Gewinnung ich schon angeführt habe (s. oben §. 55. 56.). Gleiche Atome schwefelsaures Natron und kohlensaure Kalkerde schmelzen bei einer Temperatur, wobei die kohlensaure Kalkerde noch nicht zersetzt wird, zu einer dünnflüssigen Masse. Mengt man noch Kohle damit, so wird diese leicht das flüssige schwefelsaure Salz in ein Schwefelmetall umändern, so dafs man zuletzt kohlensaures Natron und Schwefelcalcium erhält. Am zweckmäfsigsten geschieht die Einwirkung im Grofsen in einem doppelten kleinen Flammenofen. In dem hintern Theil *C* wird das Gemenge so lange erhitzt, bis es weich und teigig zu werden anfängt und dann in den etwas tiefer liegenden Theil *B* heruntergekrückt.



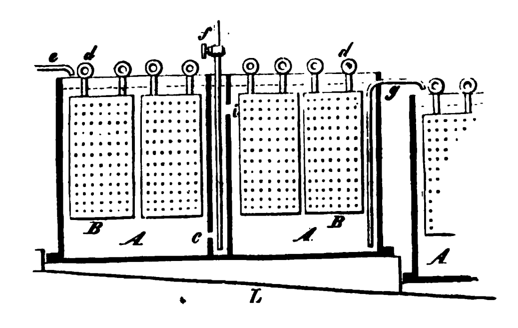
Wenn hier die Masse anfängt wieder teigig zu werden, so mufs sie sorgfältig wiederholt umgerührt werden, bis zuletzt keine Blasen von Kohlenoxydgas, welche sich mit einer blauen Flamme entzünden, mehr entweichen. Sie wird dann in einen eisernen Kasten gekrückt und eine neue Menge wird sogleich aus dem hintern Theil in den vordern herübergezogen. Man verarbeitet 2—3 Centner des Gemenges auf einmal und jede Operation ist in einer Stunde vollendet. Auch wendet man grofse Flammenöfen an, in denen man 20 Centner auf einmal verarbeitet, wozu dann aber verhältnifsmäfsig längere Zeit nöthig ist und wobei man ein schlechteres Produkt erhält. Die Masse besteht nach dem Schmelzen aus einem Gemenge von kohlensaurem Natron, einer Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerde, von etwas Schwefel-

Die rohe Soda.

natrium und etwas unzersetztem schwefelsauren Natron, Kochsalz und Kohle. Das Schwefelcalcium ist in Wasser etwas löslich, würde daher, wenn man Wasser auf die geschmolzene Masse giefst, sich mit dem kohlensauren Natron auflösen und es zersetzen; auf die Verbindung dagegen die durch Zusammenschmelzen von 1 Atom Kalkerde mit 2 Atomen Schwefelcalcium entsteht, wirkt Wasser, besonders wenn es nicht über 40° warm ist, nur wenig ein. Auf 1 Atom schwefelsaures Natron ($\dot{Na}\dddot{S}$=892,06) mufs man daher $1\frac{1}{2}$ Atome kohlensaure Kalkerde ($1\frac{1}{2}.\dot{Ca}\ddot{C}$ $=1\frac{1}{2}.626,94=940,31$) nehmen, und an Kohle mufs man etwas mehr anwenden, als hinreichend ist, damit Kohlenoxydgas sich bilde. Man wendet daher auf 100 Th. Kreide 100 Th. trocknes schwefelsaures Natron und 55 Th. Kohle an.

Das Natronmehl wird in siebförmigen Kasten ausgelaugt,

Um aus dieser rohen Soda das reine kohlensaure Natron zu gewinnen, wird die zerschlagene Masse unter einem verticalen Mühlsteine gemahlen und dann gesiebt; das feine Pulver wird auf ähnliche Weise ausgezogen, wie bei der Gewinnung des kohlensauren Kali's die Asche, man pflegt jedoch viermal frisches Wasser aufzugiefsen. Am zweckmäfsigsten geschieht die Auslaugung in 10—12 Behältern *AA*, welche auf einer geneigten Ebene, der



einer etwas niedriger als der andere, stehen. Die gröblich gekleinerte Soda wird in siebförmig durchlöcherte Ka-

Kasten *B* eingeschüttet, die oben mit Stangen und Ringen *d* versehen sind, durch welche eine andere Stange durchgesteckt wird. Wasser von etwa + 40° fliefst fortdauernd in die erste Abtheilung des ersten Kastens durch das Rohr *e* hinein, und aus dieser unten, wo die Auflösung am gesättigsten ist, durch die Oeffnungen *c* und dann oben durch *i* in die zweite Abtheilung des Kastens und aus dieser in den zweiten Kasten durch das Rohr *g*. Bei den andern Kasten findet genau dasselbe Verhältnifs Statt. Zwischen die Zwischenwände eines jeden Kastens führt ein Rohr *f*, welches mit einem Dampfkessel durch ein gemeinschaftliches Rohr in Verbindung steht; durch das Oeffnen der Hähne kann man so viel Dampf hineinleiten, dafs die Temperatur in jedem Kasten auf 40° erhalten wird. Die frische Soda wird stets in die 4 Siebe des tiefsten Kastens eingeschüttet und nach 4 Stunden werden die Siebe gewechselt, so dafs sie in den nächst höhern Kasten kommen, und wenn sie alle 12 Kasten passirt haben, werden sie ausgeschüttet, mit frischer Soda gefüllt, und wieder in den untersten Kasten eingehängt. Alle 3 Tage werden die Kasten gereinigt. Die concentrirte Sodalösung läfst man eine Zeit lang stehen, damit sie sich klärt, in einigen Fabriken dampft man sie zur Trockne ein, in andern gewinnt man daraus reines kohlensaures Natron. In diesen dampft man sie zuerst in einer bleiernen vierkantigen Pfanne bis 1,3 spec. Gewicht und darauf in einer flachen eisernen Schaale ab; das kohlensaure Natron, was sich in dieser aussondert, wird von Zeit zu Zeit herausgenommen, nachdem es abgetröpfelt, wieder aufgelöst und aus der Auflösung durch Krystallisation rein und in grofsen Krystallen gewonnen. Die Mutterlauge, die aufser kohlensaurem Natron Natronhydrat und Schwefelnatrium enthält, wird entweder zur Trockne eingedampft, in einem Flammenofen mit Sägespähnen erhitzt, und aus dem Rückstand durch Auflösen und Krystallisiren reines

die concentrirte Sodalösung eingedampft und umkrystallisirt.

kohlensaures Natron gewonnen, oder sie wird zur Seifenfabrikation verwandt. Um die Transportkosten zu vermindern, pflegt man die Krystalle des kohlensauren Natrons in einem flachen Kessel, welchen man erhitzt, zu entwässern.

Reinigung des käuflichen kohlensauren Natrons.

Durch Umkrystallisiren kann man das käufliche kohlensaure Natron rein erhalten; am leichtesten jedoch, wenn man eine concentrirte erkaltete Auflösung in dem Augenblick, wenn sie zu krystallisiren anfängt, umrührt, und dieses so lange fortsetzt, als sich noch etwas aussondert. Die kleinen körnigen Krystalle schüttet man auf einen Trichter und wäscht sie aus.

Die Darstellung des kohlensauren Natrons aus dem salpetersauren Natron habe ich schon erwähnt (s. oben Salpeter); eine andere Methode werde ich noch beim kohlensauren Baryt anführen.

Schweflichtsaures Natron.

62. Schweflichtsaures Natron erhält man, wenn man in eine Lösung von kohlensaurem Natron so lange schweflichte Säure leitet, als noch ein Aufbrausen Statt findet, die Auflösung, wenn sie sauer reagiren sollte, mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron versetzt, sie zur Krystallisation abdampft und erkalten läfst, in grofsen farblosen Krystallen, $\dot{Na}\ddot{S}+10\dot{\bar{H}}$, die bei 33° am löslichsten in Wasser sind. An der Luft verwittern sie; erhitzt, verlieren sie zuerst ihr Krystallisationswasser und nachher, bis zum Schmelzen erhitzt, werden sie zersetzt, wobei sich schwefelsaures Natron und Schwefelnatrium bilden. Das schweflichtsaure Natron wird jetzt in chemischen Fabriken dargestellt und von den Papierfabrikanten unter dem Namen Antichlor angewandt, um einen Rückhalt von Chlor in dem gebleichten Papierbrei (Zeug) wegzunehmen. — Ein saures Salz erhält man, wenn in eine concentrirte Lösung des neutralen ein Ueberschufs von schweflichter Säure geleitet und die Lösung mit Alkohol versetzt wird.

Antichlor.

63. Das anderthalb-kohlensaure Natron, *Trona*, $\dot{N}a\ddot{C}^{\frac{3}{2}}+4\dot{H}=2\cdot\dot{N}a\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}+3\dot{H}$, kommt an vielen Orten in der Natur vor, indem gewöhnlich eine Auflösung von kohlensaurem Natron zur regnigten Jahreszeit in Vertiefungen sich anhäuft, wovon das Wasser in der wärmeren Jahreszeit verdampft; so kommt es in Aegypten, in Ungarn bei Debreczin, und in Mexico vor. Zuweilen erhält man es zufällig bei der Bereitung des zweifach-kohlensauren Natrons. Giefst man auf eine Auflösung von zweifach- und einfach-kohlensaurem Natron Alkohol, so bilden sich nach einiger Zeit in dem Gemenge der Flüssigkeit Krystalle von anderthalb-kohlensaurem Natron. Es verändert sich nicht an der Luft.

Anderthalb-, $2\,\dot{N}a\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}+2\dot{H}$.

64. Das zweifach-kohlensaure Natron erhält man, indem man, wie bei der Bereitung des doppelt-kohlensauren Kali's, Kohlensäure in eine concentrirte Auflösung von kohlensaurem Natron leitet, woraus es sich, da es nur in 13 Theilen kaltem Wasser löslich ist, als krystallinischer Niederschlag aussondert. An der Luft verändert es sich nicht. In grofsen Krystallen, $\dot{N}a\ddot{C}^{2}+\dot{H}=\dot{N}a\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$, kann man es erhalten, wenn man eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Natron anwendet; sie enthalten $10\frac{1}{2}$ p. C. Wasser. Löst man es in Wasser auf und kocht die Auflösung anhaltend, oder läfst man sie unter der Glocke der Luftpumpe eintrocknen, so giebt es die Hälfte der Kohlensäure ab, ohne dafs sich anderthalb-kohlensaures Natron bildet.

zweifach-kohlensaures Natron. $\dot{N}a\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$.

65. Salpetersaures Natron. Man erhält es rein, wenn man kohlensaures Natron mit Salpetersäure zersetzt und die concentrirte Auflösung erkalten läfst, in durchsichtigen Rhomboëdern krystallisirt. Im District Atacama, nicht weit vom Hafen Yquique in Peru (3 Tagereisen von Conception), kommt es in Lagern von wechselnder Dicke in einer Erstreckung von mehr als 30 Meilen, mit Thon bedeckt, vor. Nach Europa wird jetzt davon eine grofse Menge gebracht, und so rein und

Salpetersaures Natron, $\dot{N}a\ddot{N}$.

wohlfeil, dafs man es statt des Salpeters zur Darstellung der Salpetersäure anwendet. Zum Schiefspulver kann man es, da es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, nicht anwenden; ein Schiefspulver, damit dargestellt, brennt viel langsamer ab, als das gewöhnliche, und man stellt daher daraus Salpeter (s. Salpeter) zur Schiefspulverfabrication dar. Erhitzt giebt es Sauerstoff ab, und salpetrichtsaures Natron wird gebildet (s. Bd. I, 2. salpetrichte Säure).

Natron und Phosphorsäure.

66. Phosphorsaures Natron. Das gewöhnliche phosphorsaure Natron erhält man, wenn man zu der Auflösung der unreinen Phosphorsäure, welche man durch Zersetzen der Knochen vermittelst Schwefelsäure (s. Bd. I, 2. Phosphorsäure) erhält, so lange kohlensaures Natron hinzusetzt, als noch Aufbrausen und ein Niederschlag Statt findet. Die Kohlensäure wird ausgetrieben, basisch phosphorsaurer Kalk fällt zu Boden, und in der Auflösung ist phosphorsaures Natron enthalten. Durch die Zersetzung der schwefelsauren Kalkerde, welche sich aufgelöst hatte, fällt etwas kohlensaure Kalkerde nieder, und ist etwas schwefelsaures Natron in der Auflösung. Durch Abdampfen und Erkalten kann man das phosphorsaure Natron in grofsen und schönen Krystallen, $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 25\dot{\bar{H}} = (2\dot{Na}+\dot{\bar{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 24\dot{\bar{H}}$, erhalten, welche an der Luft fatesciren, wobei sie nicht zu Pulver zerfallen, in 2 Theilen kochendem und 4 Theilen kaltem Wasser löslich sind, alkalisch reagiren und in ihrem Krystallwasser schmelzen. Durch Umkrystallisiren reinigt man es vom beigemengten schwefelsauren Natron. Läfst man die Auflösung des phosphorsauren Natrons bei ungefähr 30° krystallisiren, so erhält man Krystalle, welche an der Luft sich nicht verändern, $\dot{Na}^2 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 17\dot{\bar{H}} = (2\dot{Na}+\dot{\bar{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 16\dot{\bar{H}}$.

Versetzt man dieses Salz mit etwas mehr als der Hälfte Natron, die darin enthalten ist, so krystallisirt aus der concentrirten Auflösung ein stark basisch reagirendes Salz, $\dot{Na}^3 \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 24\dot{\bar{H}}$; setzt man dazu noch eben so viel Säure hinzu, als es enthält, so erhält man aus der

concentrirten Auflösung ein sauer reagirendes Salz, $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+4\dot{H}=(\dot{Na}+2\dot{H})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+2\dot{H}$, welches bei derselben Zusammensetzung in zwei Formen krystallisirt.

In diesen phosphorsauren Salzen ist die Phosphorsäure mit 3 Atomen Basis verbunden; werden sie bis 100° erhitzt, so bleibt in dem Salze, welches 2 Atome Natron enthält, 1 Atom Wasser, und welches 1 Atom Natron enthält, 2 Atome Wasser zurück. Löst man sie in Wasser auf, so krystallisiren sie wieder mit der früher darin enthaltenen Wassermenge. Die Silbersalze bringen in der Auflösung derselben einen gelben Niederschlag, $\dot{Ag}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, hervor.

Pyrophosphorsäure.

Erhitzt man das gewöhnliche phosphorsaure Natron, welches 2 Atome Natron und 1 Atom Wasser als Basis enthält, bis zum Glühen, so geht das 1 Atom Wasser fort; durch Auflösen in Wasser und durch Krystallisiren erhält man luftbeständige, gut bestimmbare Krystalle, $\dot{Na}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+10\dot{H}$. Die Säure nimmt das 1 Atom Wasser nicht wieder auf. Die Niederschläge, welche dieses Salz in der Auflösung der Erden und Metalloxyde hervorbringt, enthalten 2 Atome Basis, und geben, mit kohlensaurem Natron digerirt, wieder dasselbe phosphorsaure Salz; die Silbersalze bringen in der Auflösung desselben einen weifsen Niederschlag, $\dot{Ag}^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$, hervor.

Metaphosphorsäure.

Erhitzt man das phosphorsaure Natron, welches 1 Atom Natron und 2 Atome Wasser als Basis enthält, bis nahe an 118°, so geht 1 Atom Wasser fort, und man erhält ein Salz, welches 2 Atome Basis, nämlich 1 Atom Natron und 1 Atom Wasser, enthält. Es ist leicht in Wasser löslich, trocknet zu einer festen Masse ein, und kann nicht krystallisirt erhalten werden. In den Auflösungen der Erden und Metalloxyde giebt es dieselbe Fällung, wie das vorhergehende Salz.

Erhitzt man das phosphorsaure Natron, welches 1 Atom Natron und 2 Atome Wasser enthält, bis nahe zur Rothglühhitze, so entsteht eine unlösliche Verbindung,

wie dieses auch beim Kali der Fall ist. Hat man es bis zum Schmelzen erhitzt, so zerfliefst es an der Luft und löst sich sehr leicht in Wasser auf. Man kann es nicht krystallisirt erhalten; abgedampft trocknet es zu einer gummiartigen Masse ein. Es reagirt neutral. Durch Kochen mit Natron kann man es nicht in eine der vorher angeführten Verbindungen überführen; steht aber eine Auflösung lange Zeit, so krystallisirt das gewöhnliche saure phosphorsaure Natron, $(\dot{N}a + 2\dot{H})\dddot{P} + 2\dot{H}$, heraus, worin 1 Atom Natron und 2 Atome Wasser als Basis enthalten sind.

Schmilzt man diese Salze mit Natron, so kann man, nach der Menge des Natrons, Salze darstellen, worin 2 oder 3 Atome Basis enthalten sind.

Chlorsaures Natron. $\dot{N}a \, \dddot{Cl}$

67. Chlorsaures Natron. Man erhält dieses Salz, wenn man eine concentrirte Auflösung von chlorsaurem Kali mit einer concentrirten Auflösung von zweifach weinsauren Natron in einem solchen Verhältnifs versetzt, dafs zweifach weinsaures Kali, welches sich aussondert, und chlorsaures Natron, welches aus der eingedampften Auflösung in schönen Tetraëdern krystallisirt, gebildet werden. Man trifft dieses Verhältnifs am besten, wenn man auf 1 Atom chlorsaures Kali 1 Atom kohlensaures Natron und 2 Atome Weinsäure nimmt, oder wenn man 1 Atom kohlensaures Natron zuerst mit Weinsäure neutralisirt, und nachher noch eben so viel Weinsäure, als man zur Neutralisation angewandt hat, hinzusetzt.

Kieselsaures Natron.

68. Kieselsaures Natron. Löst man in einer Natronauflösung eben so viel Kieselsäure auf, als sie Natron enthält, so sondern sich aus der concentrirten Auflösung nach einiger Zeit bestimmbare Krystalle von kieselsaurem Natron, $\dot{N}a^3 \dddot{Si}^2 + 27\dot{H}$, aus, welche an der Luft nicht zerfliefsen, aber Kohlensäure anziehen; zuweilen erhält man aus der Auflösung auch Krystalle, welche weniger Wasser enthalten, $\dot{N}a^3 \dddot{Si}^2 + 18\dot{H}$. Man kann zur Bereitung dieses Salzes die Kieselsäure aus

den Kiesel-Infusorienablagerungen anwenden, welche man in eine Natronlösung einträgt, die in einer silbernen Schaale erhitzt wird.

69. **Borsaures Natron, Borax.** Im Handel erhält man dieses Salz in grofsen krystallinischen Massen. Es ist in 2 Theilen kochendem, und in 12 Theilen kaltem Wasser löslich; die Auflösung reagirt alkalisch und schmeckt süfslich alkalisch. Läfst man die Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisiren, so enthalten die Krystalle ($\dot{N}a\ddot{B}^2 + 10\dot{H}$), deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist, doppelt so viel Atome Wasser, als die octaëdrischen Krystalle ($\dot{N}a\ddot{B}^2 + 5\dot{H}$), welche zwischen 56 bis 70° herauskrystallisiren. An der Luft verwittert der gewöhnliche Borax etwas auf der Oberfläche; erhitzt, schmilzt er in seinem Krystallisationswasser, bläht sich, indem dieses entweicht, zu einer schwammigen Masse auf, und schmilzt bei einer erhöhten Temperatur zu einem farblosen Glase. Dieses Glas löst viele Metalloxyde auf, und wird durch sehr geringe Quantitäten derselben gefärbt. Aus der Farbe kann man das Metall erkennen, so dafs für Löthrohrversuche der Borax ein wichtiges Salz ist. Da beim Löthen die Oberfläche der Metallstücke, welche man zusammenlöthen will, nicht mit einer Oxydhaut überdeckt sein darf, so wendet man den Borax an, um diese aufzulösen und die Metalle vor Oxydation zu schützen.

Borsaures Natron. $\dot{N}a\ddot{B}^2 + 10\dot{H}$.

Eigenschaften.

Der Borax kommt fertig gebildet in der Natur vor, in Siebenbürgen, der Tartarei und in China; die gröfste Menge erhielt man sonst aus einigen Seen in Tibet. Er kommt in Krystallen im Handel vor und ist unter dem Namen Tinkal bekannt. Besonders auf seiner Oberfläche ist er mit einer fettigen Substanz verunreinigt. Um ihn rein zu erhalten, wird er pulverisirt, auf ein Filtrum geschüttet, und mit einer sehr schwachen Natronlauge gewaschen, welche die fettige Substanz auflöst; dann löst man ihn in Wasser auf, und setzt zu der concentrirten

Vorkommen desselben.

Tinkal.

Reinigung desselben.

Auflösung 12 Theile kohlensaures Natron auf 100 Theile Tinkal hinzu. Hat sich der gebildete Niederschlag gut abgesetzt, so filtrirt man ihn, und läfst die Flüssigkeit, von welcher man grofse Massen anwenden mufs, um grofse Krystalle zu erhalten, in grofsen trichterförmigen Gefäfsen, welche inwendig mit Blei beschlagen sind, sehr langsam erkalten.

Darstellung aus Borsäure und kohlensaurem Natron.

Jetzt stellt man den Borax durch Zersetzung von kohlensaurem Natron durch Borsäure, welche im Toscanischen (s. Bd. I, 2. Borsäure) gewonnen wird, dar. Man löst in einem sehr geräumigen Gefäfse 1200 Pfund krystallisirtes kohlensaures Natron in 1000 Pfund Wasser auf und setzt 1000 Pfund Borsäure zu; den Borax, welcher beim raschen Erkalten fast ganz herauskrystallisirt, löst man wieder in Wasser auf, und die Mutterlauge wendet man bei der nächstfolgenden Operation wieder an. Zu der Auflösung des Borax setzt man noch kohlensaures Natron, nämlich $\frac{1}{10}$ von der früher angewandten Menge, hinzu und läfst sie krystallisiren.

$\dot{Na}\ddot{\bar{B}}+8\dot{\bar{H}}$.

70. Erhitzt man ein Gemenge von Borax und kohlensaurem Natron zu gleichem Atomgewicht bis zur Rothglühhitze, löst die Masse in Wasser auf, und läfst die concentrirte Auflösung erkalten, so erhält man grofse Krystalle, $\dot{Na}\ddot{\bar{B}}+8\dot{\bar{H}}$, welche, erhitzt, in ihrem Krystallisationswasser schmelzen. Das wasserfreie Salz schmilzt noch nicht bei der Rothglühhitze.

Essigsaures Natron, $\dot{Na}C^4H^3O^3+6\dot{\bar{H}}$.

71. Essigsaures Natron. Man erhält dieses Salz im Grofsen, indem man Essig, aus Alkohol bereitet, durch Destillation reinigt, mit kohlensaurem Kalk absättigt und die Flüssigkeit mit einer Lösung von schwefelsaurem Natron so lange versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, wodurch schwefelsaurer Kalk und essigsaures Natron gebildet werden, zuletzt setzt man noch etwas kohlensaures Natron zu, da das schwefelsaure Natron den essigsauren Kalk nicht vollständig zersetzt. Die Auflösung des essigsauren Natrons, die man durch Absetzen, Filtriren und Abpressen vom schwefelsauren Kalk trennt, dampft man zur Kry-

stallisation ab und erhält das Salz durch zweimaliges Umkrystallisiren rein und farblos und beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung in Krystallen $(\dot{N}aC^4H^3O^3 + 6\dot{H})$, welche sich an der Luft nicht verändern; sie haben einen scharfen, angenehmen, salzigen Geschmack, und sind in 2,8 Theilen kaltem, und in weniger als einer gleichen Menge kochendem Wasser löslich. Sie schmelzen in ihrem Krystallisationswasser; wenn dieses ausgetrieben ist, so schmilzt die feste Masse, welche zurückbleibt, wieder bei einer erhöhteren Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit, die, wenn man das Erhitzen fortsetzt, unter Entwickelung von Essiggeist und andern Destillationsprodukten vollständig zersetzt wird, indem kohlensaures Natron, mit ungefähr 10 p. C. Kohle gemengt, zurückbleibt. Wegen der geringen Menge Kohle eignet sich dieser Rückstand nicht zur Natriumdarstellung.

Darstellung aus Holzessig.

Dieses Salz hat man auch im Grofsen vermittelst Holzessig, insbesondere zur Bereitung von essigsaurer Thonerde, dargestellt. Der rectificirte Holzessig wird mit kohlensaurem Kalk, so lange ein Aufbrausen Statt findet, versetzt, und nachher mit etwas Kalkmilch vollständig gesättigt. Die Auflösung der essigsauren Kalkerde wird, wie eben angeführt ist, durch schwefelsaures Natron zersetzt, wobei zu berücksichtigen ist, dafs, wenn die Lösung zu concentrirt ist, eine Verbindung von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurer Kalkerde niederfällt, so dass man dazu fast doppelt so viel schwefelsaures Natron bedarf, als nöthig ist, wenn sich blos schwefelsaure Kalkerde bilden würde. Den Niederschlag läfst man sich absetzen, dampft die klare Flüssigkeit bis zu einem spec. Gewicht von 1,356 ein, und giefst die Flüssigkeit, nachdem sich alles Unlösliche daraus abgesetzt hat, in thönerne Gefäfse; nach einigen Tagen ist die Krystallisation vollendet. Die Auflösungen dampft man wieder zur Krystallisation ab; wenn man keine Krystalle mehr erhält, so dampft man die Flüssigkeit zur Trockne ab, und glüht den Rückstand beim Zutritt der

Luft, wodurch man kohlensaures Natron erhält. Die braunen Krystalle werden in einem grofsen eisernen Kessel sehr vorsichtig so lange erhitzt, bis sich kein Rauch mehr entwickelt, wodurch die empyreumatischen Substanzen vollständig zerstört werden. Der Rückstand wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt und zur Krystallisation abgedampft; die Krystalle, welche man daraus erhält, sind rein.

Weinsaures Kali-Natron, $(\dot{K}+\dot{N}a)C^8H^4O^{10}+10\dot{H}$.

72. Weinsaures Kali-Natron. Man erhält dieses Doppelsalz in grofsen durchsichtigen Krystallen $(\dot{K}+\dot{N}a)C^8H^4O^{10}+10\dot{H}$), wenn man eine Auflösung von kohlensaurem Natron, welche man bis zum Kochen erhitzt, mit gepulvertem Weinstein so lange versetzt, bis sie neutral reagirt, das Kalksalz, welches weinsaure Kalkerde ist, die dem Weinstein beigemengt war, sich absetzen lässt (s. oben weinsaures Kali), die Flüssigkeit filtrirt und sie abdampft, bis in einem Tropfen derselben, auf eine kalte Glasplatte getröpfelt, sich Krystalle bilden, und dann langsam erkalten läfst. Bleibt die Auflösung mit den Krystallen mehrere Tage stehen, so setzt sich auf diese weinsaure Kalkerde in Krystallen ab, welche in einer Lösung von weinsaurem Kali oder Natron durch kohlensaure Alkalien nicht zerlegt wird. In der gewöhnlichen Luft verändern sich die Krystalle nicht, wenn sie aber warm und trocken ist, so verwittern sie etwas. Sie sind in $2\frac{1}{2}$ Theilen kalten und in viel weniger warmen Wassers löslich; erhitzt, schmelzen sie in ihrem Krystallisationswasser.

Schwefelnatrium, NaS.

73. Einfach-Schwefelnatrium. Man erhält es, wenn man in einem Glasrohr zu gröblich zerstofsenem Natronhydrat Schwefelwasserstoff leitet; es entwickelt sich dabei viel Wärme, Wasser entweicht und die Masse wird zuletzt fleischroth. Löst man diese in so wenig heifsem Wasser als möglich auf, filtrirt schnell, so erhält man beim Erkalten und abgehaltenen Luftzutritt farblose Quadrat-Octaëder, $NaS+9\dot{H}$. An der Luft verändert es sich schnell zuerst in unterschweflichtsaures Natron

und Natronhydrat und dieses dann in kohlensaures Natron. Es wird vorzüglich benutzt, um krystallisirte Schwefelsalze darzustellen. Leichter erhält man diese Krystalle, wenn man Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Natronlösung leitet. Sie scheiden sich während des Hindurchleitens aus und werden durch Umkrystallisiren gereinigt. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Natronlösung, so lange es noch absorbirt wird, so erhält man, wie beim Kali, eine Verbindung von Schwefelnatrium mit Schwefelwasserstoff.

Schwefel verhält sich gegen Natronhydrat und kohlensaures Natron ähnlich, wie gegen Kalihydrat und kohlensaures Kali.

Chlornatrium, NaGl.

74. Chlornatrium, Kochsalz, Steinsalz. Reines Chlornatrium für chemische Versuche erhält man, wenn man reines kohlensaures Natron mit Chlorwasserstoffsäure sättigt. Das käufliche Kochsalz kann man durch Erhitzen, wobei Chlormagnesium und Wasser sich zersetzen, indem Chlorwasserstoffsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt, ziemlich reinigen; reiner erhält man es, wenn man die Auflösung desselben mit kohlensaurem Natron kochend fällt, wodurch Kalkerde und Magnesia als kohlensaure Salze ausgeschieden werden, und die Auflösung abdampft, wobei das Chlornatrium herauskrystallisirt.

Eigenschaften desselben.

Das reine Chlornatrium ist in heifsem Wasser etwas löslicher, als in kaltem; bei der gewöhnlichen Temperatur lösen 100 Theile Wasser 36 Theile davon auf; eine gesättigte Auflösung enthält also 26,5 p. C. Kochsalz. Ist jedoch zugleich Chlorcalcium oder Chlormagnesium darin enthalten, so ist es in heifsem Wasser noch löslicher, welches darin seinen Grund hat, dafs diese Salze in heifsem Wasser löslicher als in kaltem sind. Aus der heifsen gesättigten Auflösung dieser Salze sondert sich beim Erkalten auch noch Chlornatrium aus, weil die beiden andern Salze das Wasser, welches sie zu ihrer Auflösung bei einer niedrigen Temperatur bedürfen, mit überwiegender Kraft dem Chornatrium, das darin

Das wasserfreie, aufgelöst war, entziehen. Verdampft man die Auflösung rasch, so sondert es sich in zusammengruppirten kleinen Würfeln aus, welche, indem sie sich treppenförmig an einander legen, gröfsere Würfel bilden. Läfst man die Auflösung langsam verdampfen, so erhält man es in durchsichtigen gröfseren Würfeln mit den secundären Flächen desselben. Das Wasser, welches die einzelnen Würfel, welche die gröfseren Krystalle bilden, einschliefsen, verursacht beim Erhitzen ein starkes Decrepitiren. Bei einer schwachen Rothglühhitze schmilzt es, erkaltet, krystallisirt es in Würfeln, bei einer starken Rothglühhitze verflüchtigt es sich. Das specifische Gewicht des Chlornatriums beträgt 2,22. Setzt man eine concentrirte Auflösung von Chlornatrium einer Temperatur von — 10° und darunter aus, so erhält man grofse

das wasserhaltige. Krystalle, $NaCl + 4\dot{H}$, welche 38 p. C. Wasser enthalten; dieses Wasser geben sie über — 10° erwärmt, z. B. bei 0°, wieder ab, selbst unter Wasser.

75. Das Kochsalz gewinnt man aus dem Meerwasser, aus den Steinsalzlagern und den Salzsoolen.

Gewinnung aus dem Meerwasser, Das Meerwasser besteht ausser Wasser in 100 Meilen aus:

Chlornatrium	2,484
Chlormagnesium	0,242
Schwefelsaurer Magnesia	0,206
Chlorkalium	0,135
Schwefelsaurer Kalkerde	0,120

und enthält ausserdem noch kohlensaure Kalkerde und Magnesia, kohlensaures Eisenoxydul und Manganoxydul, phosphorsaure Kalkerde, Kieselsäure, Ammoniak, Jod- und Bromverbindungen in sehr geringer nicht bestimmbarer Menge.

Die grofse Menge Wasser läfst die Gewinnung des Kochsalzes aus dem Meerwasser nur in Gegenden zu, wo ein rasches Verdampfen an der Luft Statt findet, z. B. zu St. Ubes in Portugal, bei Marseille am mittelländischen Meere und an mehreren andern Orten; man nimmt die Arbeit vom April bis zum September vor. Zuerst

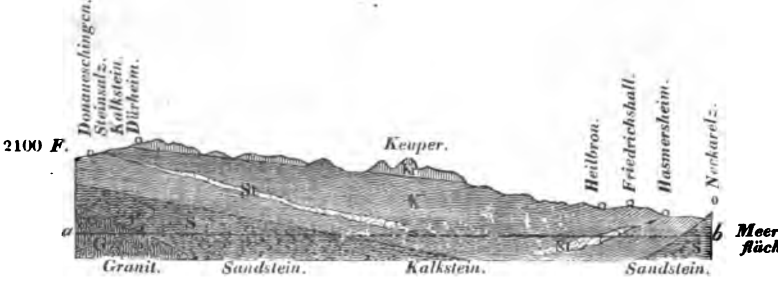
läfst man das Meerwasser durch eine Schleuse in ein grofses Bassin treten, und aus diesem Bassin fliefst es durch Kanäle, welche eine sehr geringe Tiefe und eine grofse Oberfläche haben; einer dieser Kanäle hat eine Länge von 12000 Fufs. Wenn die Luft trocken, warm, und stark bewegt ist, so geht die Verdampfung rasch vor sich; es sammelt sich eine Salzkruste auf der concentrirten Auflösung, welche man zerstöfst, auf Haufen wirft und unter einer Strohbedeckung abtröpfeln läfst. Die concentrirte Auflösung der fremden Salze läfst man in's Meer wieder ablaufen. Die beste Sorte Salz von St. Ubes besteht aus 95,19 Th. Chlornatrium, 1,69 Th. schwefelsaurer Magnesia, 0,56 Th. schwefelsaurem Kalk, 2,45 Th. mechanisch beigemengtem Wasser und etwas organischen Bestandtheilen.

aus den Steinsalzlagern.

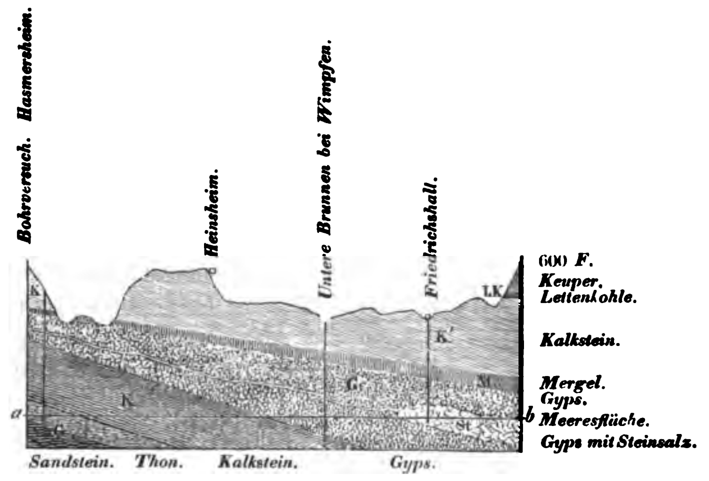
76. Aus den Steinsalzlagern gewinnt man es auf zwei Weisen, indem man entweder einen Stollen, oder ein Bohrloch bis in das Salzlager hinunterführt; man zieht die eine oder andere Methode vor, je nachdem das Steinsalz rein, oder mit vielen fremden Substanzen gemengt vorkommt, und besondere Localumstände zu berücksichtigen sind.

Vorkommen des Steinsalzes in Würtemberg.

Auf die verschiedene Art, wie das Steinsalz in der Natur vorkommt, werde ich in dem Abschnitt, worin ich die chemische Veränderung der Erdoberfläche anführen werde, wieder zurückkommen; ich will hier nur das Vorkommen desselben in Würtemberg, wo es deutlich, sehr gut untersucht und zugleich sehr ausgedehnt ist, anführen. An vielen Stellen hat man bis zu einer Tiefe von



mehr als 500 Fufs die Gebirge durchbohrt, und ist in der Mitte des Muschelkalksteins auf das steinsalzhaltende Lager gestofsen, so dafs man mit Recht annehmen darf, dafs man in der Mitte des Muschelkalksteins, welcher einen grofsen Theil Würtembergs und der benachbarten Länder ausmacht, wie man aus dem Durchschnitt von Donaueschingen bis Neckarelz sehen kann, stets auf das salzführende Lager stofsen wird. Bei Wimpfen und in der umliegenden Gegend, wo viele Bohrlöcher gemacht worden sind, stöfst man, wenn man die erste Hälfte des Kalksteins durchbohrt hat, zuerst auf ein Mergellager und dann auf Gyps. In der Mitte des Gypses trifft man auf das Steinsalz, welches in der Regel mit Gyps und Thon untermengt ist, zuweilen aber auch rein vorkommen kann; unter dem Steinsalz trifft man wieder Gyps, und dann Muschelkalkstein. In andern Gegenden trifft



man das Steinsalz im bunten Sandstein, im Keuper und in der Kreide. Die Art, wie es in Würtemberg vorkommt, führt unzweifelhaft auf die Bildung des Salzlagers durch einen Absatz aus einer Salzauflösung, welche einst dieses grofse Bassin ausfüllte.

77. Zu dem Salzlager führt man einen Schacht (perpendiculären oder etwas geneigten Kanal, welcher so weit ist, dafs man hinuntersteigen und Gegenstände heraufschaffen [heraufwinden] kann), und schlägt das Steinsalz in Massen aus. Das reine, wie dieses z. B. in Wieliczka und Cardona der Fall ist, wird sogleich verpackt und in den Handel gebracht; das unreine wird aufgelöst und durch Abdampfen der Auflösung rein gewonnen. So ist man in Northwich in England gezwungen, weil im Steinsalz kleine Höhlungen vorkommen, mit einer gesättigten Auflösung von Chlormagnesium und etwas Chlorcalcium gefüllt, durch Auflösen und Krystallisiren es zu reinigen. Oder man bohrt ein Loch *ad* bis in die Mitte des Steinsalzlagers hinein; für die ersten 100 bis 150 Fufs hat es 5 bis 6 Zoll, und für die übrige Tiefe 3 bis 3½ Zoll im Durchmesser. In dieses Loch hängt man ein kupfernes Rohr *ibe* hinein, das, wie die Zeichnung angiebt, aus mehreren einzelnen, an einander geschrobenen Röhren besteht; der unterste Theil desselben hat einen Boden und ist unten mit vielen Löchern durchbohrt. Das Rohr, welches sehr schwer ist, ruht oben auf einer sehr starken Unterlage, und da, wo die Pumpe ist, auf einem Absatz des Bohrlochs *c*; es ist in seiner ganzen Länge wasserdicht.

Gewinnung des Salzes vermittelst eines Schachts,

vermittelst eines Bohrlochs und einer Soolpumpe.

Wenn man zwischen das Rohr und die Wand des Bohrloches Wasser, einen Bach zum Beispiel, hineinleitet, so wird das Wasser in den obern Theil des Salzlagers hinunterfliefsen und so viel Kochsalz aufnehmen, dafs eine gesättigte Auflösung entsteht, in welcher also der untere Theil *e* des Rohres sich befindet. Wenn das lange Rohr mit der concentrirten Salzauflösung angefüllt ist, so stellt sich die Wassersäule aufserhalb des Rohres mit der gesättigten Auflösung innerhalb des Rohres ins Gleichgewicht, und die Höhen der Flüssigkeiten verhalten sich alsdann umgekehrt wie die spec. Gewichte derselben. Da eine gesättigte Kochsalzauflösung ein spec. Gewicht von 1,207 hat, so wird sich die Höhe der innern Säule zu der äufsern wie 1 : 1,207 verhalten. War z. B. die Entfernung des Salzlagers von der Erdoberfläche 600 Fufs, so wird die Salzauflösung nur bis zu 500 Fufs hinaufsteigen; daher müssen die Ventile der Pumpe wenigstens 100 Fufs tief liegen. Die Pumpe selbst hat zwei Klappen *p* und *o*, welche aus dicken Lederplatten bestehen und oben mit etwas Blei beschwert sind; das Charnier derselben ist gewöhnlich ein Stückchen Leder. Das Leder *l*, welches durch die Ringe 1 und 2 festgehalten wird, bewirkt, indem es fest an die Wände des Rohres sich anprefst, einen wasserdichten Verschlufs. Die herausgepumpte concentrirte Auflösung wird, wie ich gleich anführen werde, zur Krystallisation abgedampft.

Die Salzsoolen

78. Die Bildung der Salzsoolen geht ganz deutlich aus dieser Benutzung der Steinsalzlager hervor, denn wenn Regenwasser oder ein Bach, statt durch das gebohrte Loch, durch eine Spalte in das Salzlager hineingelangt, und an einer tiefer gelegenen Stelle das hineingedrungene Wasser wieder abfliefst oder sich ansammelt, so wird man, wenn sich mit der gesättigten Auflösung kein anderes Wasser mengt, eine gesättigte Salzauflösung haben. Die Lüneburger Soole enthält z. B. 25 p. C.

Kochsalz (im gewöhnlichen Leben pflegt man, statt p. C., löthig zu sagen, also hier 25 löthige Soole), ist also eine fast gesättigte Auflösung. Oder man wird, je nachdem mehr oder weniger gewöhnliches Wasser zu der Salzsoole strömt, eine Soole von verschiedenem Kochsalzgehalt erhalten. Manchmal ist es bei Salzsoolen gelungen, das Zuströmen von solchem Wasser abzuschneiden und dadurch die Soole zu verbessern.

Von sehr vielen Soolen besitzt man genaue Untersuchungen; ich will hier nur die Zusammensetzung der drei wichtigsten des preufsischen Staats anführen. Es enthält in 100 Theilen die frische Soole von

	Schönebeck 1841:	Dürrenberg 1839:	Artern 1840:
Chlornatrium	10,284	7,487	2,441
Schwefelsaures Natron	0,153	0,064	0,010
Schwefelsaure Kalkerde	0,284	0,568	0,429
Chlormagnesium	0,170	0,167	0,068
Kohlensaure Kalkerde	0,035	0,013	0,005
Kohlensaures Eisenoxydul	0,003		
Schwefelsaures Kali	0,148	0,083	0,053
Harzige Theile	0,001		
Kieselerde	0,002	0,002	

In der Regel werden die Salzsoolen aus Soolenbrunnen heraufgepumpt, in denen die herausgepumpte Quantität, wenn sie eine gewisse Menge nicht überschreitet, stets durch neuen Zuflufs ersetzt wird. Aus dieser Soole gewinnt man das Kochsalz, indem man es zuerst in der Luft verdampfen läfst (durch Gradiren).

werden durch Gradiren concentrirt.

79. Enthält die Soole kohlensaures Eisenoxydul, so sondert sich, so wie sie herausgepumpt wird, Eisenoxydhydrat ab, indem die Kohlensäure entweicht und das Eisenoxydul sich höher exydirt; enthält sie kohlensauren Kalk, so sondert sich auch von diesem eine grofse Menge ab. Die Soole wird nun mit Pumpen in einen Kasten gepumpt, welcher über das ganze Gradirhaus

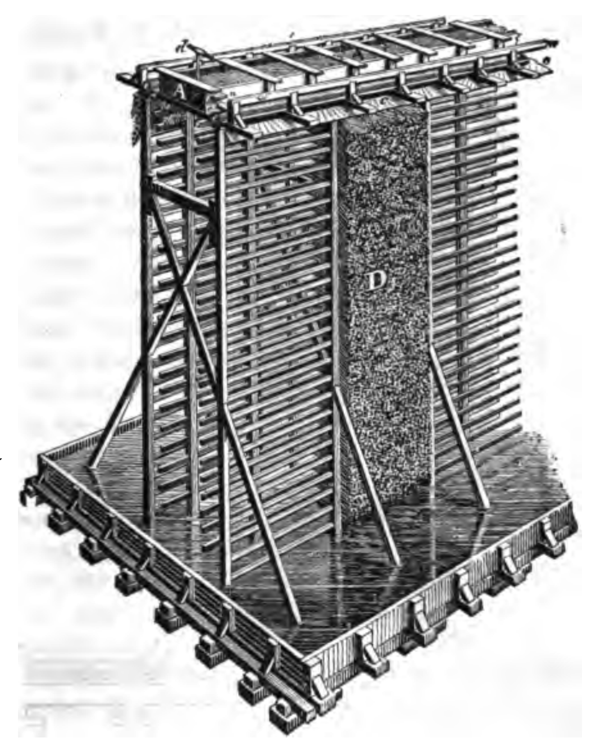
geht; aus diesem Kasten *A* rinnt sie auf zwei Reihen von dicht über einander geschichteten Reisern *D*, und tröpfelt unten in den untern grofsen Kasten, welcher vollkommen wasserdicht gearbeitet wird. Je nachdem man mehr Soole zu verarbeiten und mehr Wasser zu verdampfen hat, ist die Gröfse des Gradirwerkes und die Abtheilung desselben verschieden; was ich hier davon anführen werde, kann man bei jedem Gradirwerke beobachten. Das Schönebecker Gradirwerk bei Magdeburg, welches 13500 Last Salz jährlich, und doppelt so viel wie irgend ein anderes in Preufsen liefert, hat eine Länge von ungefähr 6000 Fufs; die Dornwände haben dort eine Höhe von 50 Fufs, und jede eine Breite von 8 Fufs. Die Soole von 1832 enthielt im Cubik-Fufs 8 Pfund (11,3 p. C.) Salz, und auf einen Quadrat Fufs Oberfläche beträgt die Verdampfung in einem Jahre bei sehr guter Gradirung 25,43 Cubik-Fufs. Hat man dort die Soole ein Mal durch die Dornen fallen lassen, so enthält sie bei einer guten Gradirung 10,81 Pfund, zwei Mal, 14,63 Pfund, und drei Mal, 19,49 Pfund im Cubik-Fufs an Salz; je nachdem die Luft trockener ist, und der Wind günstig, ist dieser Gehalt verschieden.

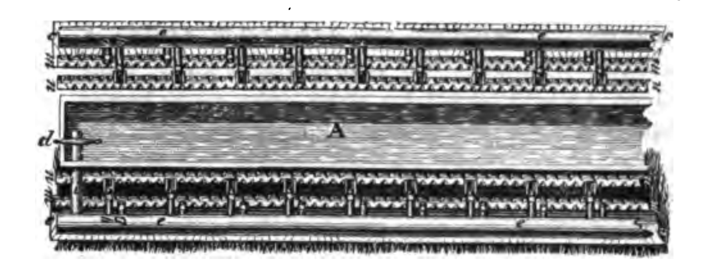
Das Gradirwerk.

80. Das Gradirwerk, welches die nachfolgende Zeichnung vorstellt, ist nach den neuesten Verbesserungen in Schöningen bei Helmstädt erbaut worden; die Dimensionen ersieht man aus der Zeichnung. Der obere Kasten *A* und der untere grofse Behälter ist, je nachdem man verschiedene Male die Soole durch die Dornen fallen lassen mufs, in verschiedene Fächer eingetheilt, so dafs die Soole, welche man aus der ersten Abtheilung hat fallen lassen, in die erste des unteren Kastens fällt, nachher in die zweite des oberen Kastens gepumpt wird und in die zweite des untern herunterfällt, u. s. w.

Das Gradirwerk baut man so, dafs der herrschende Wind durch die Wände hindurchstreicht. Aus dem Kasten *A* fliefst die Soole durch das Rohr *i* in das lange Rohr *e*. Das Zuströmen der Soole kann man, indem man

man durch Herumdrehen der Stange *d* (Fig. p. 82) die Communicationsöffnung zwischen *i* und dem Kasten *A* bald vermehren, bald vermindern oder ganz aufheben kann, reguliren. Jede Abtheilung hat für jedes Rohr *e* eine besondere Stellung *d*. Aus dem Rohr *e* führen in kleinen Abständen die Röhren *g* und *h* heraus, welche mit Hähnen *u*, *v* versehen sind. Aus dem Rohr *g* fliefst die Soole auf die Tröpfelrinne *m*, und aus dem Rohr *h* auf die Tröpfelrinne *n*. Die Tröpfelrinnen haben eine grofse Anzahl Einschnitte, durch welche die Soole herabtröpfelt. Die Soole der Rinnen *m* fällt noch zuerst auf die Tröpfelbretter *c*, vertheilt sich durch die darauf angebrachten Einschnitte noch mehr, und fliefst dann auf die





Dornen. Aus den Rinnen *n* fällt die Soole direct auf die Dornen. Die Dornen sind so geneigt eingelegt, dafs die Soole an der äufsersten Fläche heruntertröpfelt, und dafs selbst die Soole, welche aus der innern Rinne *n* heruntertröpfelt, wenn sie etwas gefallen ist, an die vor-

dere Fläche kommt. Man ersieht leicht, wie man mit diesen Einrichtungen jede Witterung benutzen kann, und die Quantität, welche man überhaupt herunterfallen lassen will, durch die Stellung *d*, so wie die, welche man an den verschiedenen Seiten und Stellen herunterfallen lassen will, durch die Hähne *u v* der Röhren *g* und *h* reguliren kann.

Ein Salzverlust ist jedoch bei der Gradirung nie zu vermeiden, indem stets durch den Windzug die sehr kleinen Tropfen fortgeweht werden; in Schönebeck beträgt er 12,4 p. C. bei guter Gradirung. Man kann deswegen die Soole mit Vortheil nicht weiter als bis auf 22½ bis 23 p. C. durch Gradiren concentriren.

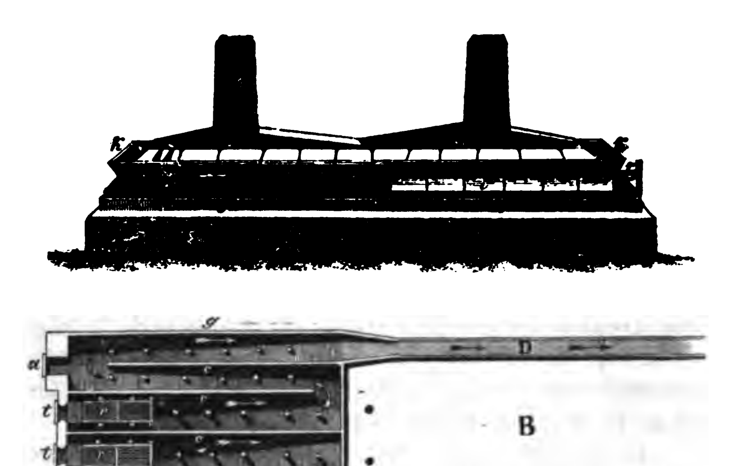
Es ist von Wichtigkeit, dafs besonders der obere und untere Soolebehälter dem Zutritt der Luft ausgesetzt sind; es verdunstet dadurch noch eine bedeutende Menge Wasser. Bei grofsen Salinen sind grofse Soolebehälter, welche in der Regel unter dem ganzen Gradirhause sich befinden, durchaus unentbehrlich, damit man zur Versiedung stets den nöthigen Vorrath von Soole hat, und darin durch ein zufälliges schlechtes Gradiren nicht gestört werde. An die Dornen setzt sich der Dornstein ab, welcher fast ganz aus Gyps besteht, der in dem verdampften Wasser aufgelöst war und sich in Krystallen absetzt; etwas kohlensaurer Kalk setzt sich gewöhnlich noch mit ab. Wenn dieser Gypsabsatz zu stark wird, müssen die Dornen herausgenommen und durch frische ersetzt werden.

Tafelgradirung.

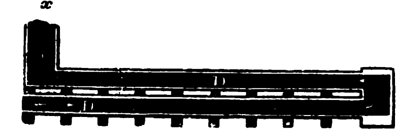
Andere Einrichtungen zum Verdampfen, indem man die Soole über eine geneigte Ebene fliefsen liefs (Tafelgradirung), gelingen allerdings, gewähren aber nicht den Vortheil der Dorngradirung.

Die Siedepfannen.

81. Die concentrirte Soole wird aus dem Soolekasten in das Siedehaus durch Röhren geleitet und in die Siedepfannen gepumpt. Die Pfannen werden aus gehämmerten Eisenblechplatten, welche zusammengenietet werden, verfertigt; die Länge derselben beträgt 30 Fufs,



aus welcher Länge man leicht die übrigen Maafse nach der Zeichnung bestimmen kann; die Tiefe beträgt 21 Zoll. Sie ruhen theils auf gemauerten Pfeilern, theils auf den Mauern *g* und *c*, durch welche zugleich der Zug bedingt wird. Der Grundrifs ist in einem um die Hälfte kleineren Maafsstabe als die Ansicht gezeichnet. Durch die Thüren *t* wird das Brennmaterial auf den Rost geworfen; die Thüren *a* werden nur geöffnet, wenn die Züge gereinigt werden sollen. Von der Pfanne tritt der Zug in die eisernen Kanäle *D*, und dann in den Schornstein *x*, wodurch der Trockenraum *B* erwärmt wird, der durch eine Mauer von dem Siederaum getrennt ist.



Das Einkochen der Soole.

82. Die Soole, welche man in die Pfannen einfüllt, enthält 18 bis 24 p. C. Kochsalz, wenn sie von den Gradirwerken kommt, in der Regel aber 24 p. C., und darüber wenn sie aus Bohrlöchern erhalten wird; die Pfannen werden bis zur Höhe von 11 Zoll damit gefüllt. Was von der stark

kochenden Soole verdampft, wird so lange durch frische Soole ersetzt, bis sich auf der Oberfläche kleine Krystalle von Kochsalz aussondern. Man nennt dieses Einkochen das Stören. Schwefelsaurer Kalk und schwefelsaures Natron sondern sich dabei aus, mit einigen Unreinigkeiten der Auflösung untermengt, theils als Schaum, welcher abgeschäumt wird, theils als Niederschlag, welchen man mit einer Krücke herausschafft.

Das Stören.

Sobald das Kochsalz anfängt sich auszuscheiden, vermindert man das Feuer. Wenn die Temperatur der Flüssigkeit bei 50° erhalten wird, so erhält man grofse Krystalle und sehr reines Salz. Gewöhnlich pflegt man jedoch eine viel höhere Temperatur anzuwenden; auch ist, wie man leicht aus der Feuerung ersehen kann, die Temperatur in der Pfanne nicht allenthalben gleich. Oberhalb der Stelle, wo sie am höchsten ist, bringt man den hölzernen Brüthenfang *e* an, durch welchen die Dämpfe abgeführt werden. Die ganze Pfanne ist mit einem hölzernen Dache bedeckt, welches gegen den Brüthenfang ansteigt, und über dem Rande der Pfanne mit einer doppelten Reihe Klappen versehen ist. Die Klappen *i* dienen dazu, den Zutritt der Luft zu reguliren. Die erwärmte Luft streicht nämlich über die heifse Flüssigkeit, so dafs nur wenig Wasserdämpfe in der Nähe der Flüssigkeit niedergeschlagen werden; stärker findet dieses im Brüthenfange Statt. Der starke Luftzug nimmt diese nebelähnlichen Niederschläge mit sich fort, so dafs das Abdampfen der Soole nicht sowohl durch Kochen, als vielmehr durch den Luftstrom geschieht; wenn man daher die Klappen *i* verschliefsen würde und eine geringere als Kochhitze anwenden wollte, würde nur wenig Wasser fortgeschafft werden. Findet Kochen Statt, so wird durch den Luftzug, indem das Wasser von kleinen Tropfen, welche durch das Kochen in die Höhe geworfen werden, verdampft. Das Kochsalz, welches darin aufgelöst war, oder auch die Tropfen selbst werden in die Höhe gerissen, so dafs das

Das Ausscheiden

Wasser, welches an den Brüthenfang sich ansetzt, und das man durch Rinnen abführt, damit es nicht in die Pfanne zurückfliefst, manchmal 1 p. C. Kochsalz enthält.

das Trocknen des Kochsalzes.

83. Zwischen die Klappe *c* (Fig. p. 84.) und die Bretter des Daches wirft man das Salz, welches man, so wie es sich aus der Flüssigkeit ausscheidet, herauskrückt; die Flüssigkeit, welche mit dem Salze herausgekrückt war, fliefst wieder in die Pfanne zurück. Ist der Zwischenraum mit Salz gefüllt und die Flüssigkeit gehörig abgetröpfelt, so senkt man die Klappen, welche durch Haken festgehalten werden, und harkt das Salz in Körbe hinein. Aus den Körben wird es auf Horden geschüttet. Die Bretter dieser Horden haben eine grofse Anzahl Zwischenräume, welche jedoch so klein sind, dafs das Salz nicht hindurchfällt. Sie laufen hinten in einer Angel, und ruhen vorn auf Pinnen *b*, die beliebig eingesteckt werden können,



so dafs die Bretter horizontal und geneigt gestellt, und ganz gesenkt und ausgeleert werden können. Diese Horden stehen in doppelten Reihen neben einander, und die hintern Seiten jeder Reihe sind einander zugekehrt. Um die Wasserdämpfe aus einer solchen Trockenstube abzuleiten, hat man in einigen Salzwerken Röhren unter

dem Feuerraum der Pfanne eingemauert, deren eine Oeffnung unter dem Roste, die andere, indem sie ansteigen, in der Trockenkammer sich befindet, aus welcher andere Röhren in die freie Luft führen. Auf diese Weise wird trockne heifse Luft in die Kammer geleitet und die nasse wieder abgeführt. Das trockne Salz wird in Fässern verpackt; enthält es Chlormagnesium beigemengt, so zerfliefst es *).

Mutterlauge und Pfannenstein.

84. Wenn man so viel als möglich Kochsalz aus der Soole gewonnen hat, so bleibt eine Mutterlauge zurück, und auf dem Boden setzt sich ein fester Bodensatz, der Pfannenstein, an. Aus der Zusammensetzung der Soole ersieht man leicht die Bestandtheile dieser beiden Nebenprodukte, die ich beim schwefelsauren Natron weitläufig erwähnt habe. Der Pfannenstein mufs losgeschlagen werden; er besteht hauptsächlich aus schwefelsaurem Natron, schwefelsaurer Kalkerde und Kochsalz.

Jodnatrium. Na J.

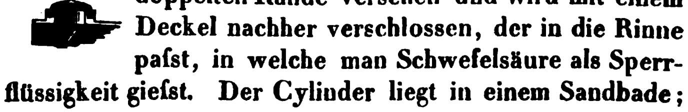
85. Jodnatrium erhält man auf dieselbe Weise rein, wie Jodkalium. Aus einer heifsen Auflösung krystallisirt es wasserfrei in Würfeln, bei der gewöhnlichen Temperatur mit eben so viel Atomen Wasser verbunden, wie das Chlornatrium, wenn dieses unter — 10° krystallisirt, und in derselben Form; es zerfliefst an der Luft und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Gewinnung des Jods aus dem Kelp und Wareck.

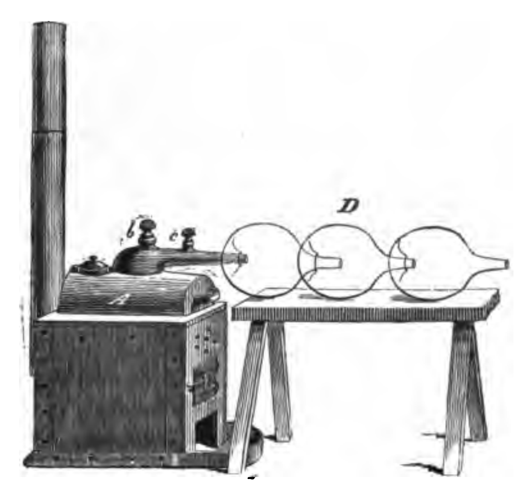
Aus dem Jodnatrium, welches im Kelp und Wareck vorkommt, gewinnt man das Jod. Die Asche, welche man durch Verbrennen verschiedener Fucusarten an den Küsten der Normandie erhält, nennt man dort Wareck, in England nennt man die Asche dieser Fucusarten, besonders vom Fucus palmatus, Kelp. Dieser wird an der West- und Nordküste von Ireland und den westlichen Inseln von Schottland gewonnen, indem die

*) Was die Anlage von Salzwerken anbetrifft, so mufs man berücksichtigen, dafs das Salz keine grofsen Transportkosten verträgt; eine Saline kann nur naheliegende Gegenden und solche, wohin der Transport wohlfeil ist, versorgen. Die Fabrikation des Kochsalzes kostet in Dürrenberg z. B. ungefähr für den Centner ¼ Rthlr., und eben so viel beträgt der Landtransport für ungefähr 20 Meilen.

auf den Strand geworfenen Pflanzen an der Luft getrocknet und dann in Gruben verbrannt werden. Diese Aschen hinterlassen ungefähr die Hälfte an unlöslichen Salzen und enthalten nur 2—5 p. C. kohlensaures Natron. Die Auflösung wird eingedampft; bis zu einem bestimmten Punkt concentrirt, scheidet sich daraus schwefelsaures Natron und Chlornatrium aus. Hat sich eine gewisse Menge, die man mit einem Durchschlag herausnimmt, ausgeschieden, so läfst man die Flüssigkeit erkalten, wobei sich schwefelsaures Kali in Krystallen ausscheidet, dann dampft man wiederum ein, um Natronsalze zu gewinnen, läfst wieder erkalten, um das Kalisalz zu erhalten, und wiederholt diese Operation 7—8 Male. Die Mutterlauge versetzt man darauf mit Schwefelsäure, bis sie stark sauer ist, wobei kohlensaures und unterschweflichtsaures Natron, Schwefelnatrium und Jodnatrium zerlegt werden, und läfst sie einige Tage stehen. Die Flüssigkeit füllt man in einen bleiernen Cylinder *A* durch eine Oeffnung am hintern Ende desselben, diese ist mit einem



doppelten Rande versehen und wird mit einem Deckel nachher verschlossen, der in die Rinne pafst, in welche man Schwefelsäure als Sperrflüssigkeit giefst. Der Cylinder liegt in einem Sandbade;



wenn er bis 60° erwärmt ist, so schüttet man so viel fein gepulverten Braunstein hinein, als nöthig ist, um den Jodwasserstoff zu zerlegen, oder etwas weniger. Es bildet sich alsdann schwefelsaures Manganoxydul, Wasser und Jod ($\ddot{\mathrm{Mn}}$, $\dddot{\mathrm{S}}$ und $\bar{\mathrm{H}}\bar{\mathrm{J}} = \dot{\mathrm{Mn}}\,\dddot{\mathrm{S}}$, $\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ u. $\bar{\mathrm{J}}$). Joddämpfe entwickeln sich alsdann sogleich und gehen in den Hals der Retorte und die Glasgefäfse *D* über, worin das Jod sich krystallinisch ansetzt. Die nöthige Menge Braunstein kennt man aus frühern Versuchen. Den Stöpsel *c* öffnet man von Zeit zu Zeit, während man das Heitzen fortsetzt. Gegen Ende der Operation kann man noch Schwefelsäure oder Braunstein zusetzen, die Schwefelsäure zerlegt zuerst das Jodnatrium und dann das Chlornatrium, so wie auch der Braunstein zuerst den Jodwasserstoff und dann den Chlorwasserstoff zersetzt. So lange man also noch Jod erhält, kann man mit dem Zusatz fortfahren, bildet sich aber Chlor und Chlorjod, so hat man die nöthige Menge überschritten. Das Jod, welches so erhalten wird, wäscht man mit Wasser ab, trocknet es zwischen Fliefspapier, und wenn man es rein haben will, so unterwirft man es der Sublimation.

3. Lithium.

Darstellung des Lithiums,

86. Das Lithium ist dem Kalium und Natrium ähnlich. Man erhält es mit Quecksilber verbunden, wenn man Quecksilber mit dem negativen Pol der Säule in Verbindung bringt, und darüber eine gesättigte Auflösung von Lithionhydrat giefst, welche man mit dem positiven Pol in Verbindung bringt. Das Lithion besteht aus 44,56 Lithium und 55,44 Sauerstoff; durch die Analyse des schwefelsauren Lithions mit Chlorbarium wurde diese Zusammensetzung ermittelt.

der Lithionsalze.

87. Die Lithionsalze, so wie die Lithiumverbindungen, gewinnt man durch Zersetzung mehrerer Mineralien; das Lithion kommt im Spodumen, Petalit, Amblygonit, im Lithionglimmer, im Lepidolith und Triphylin vor. Am leichtesten erhält man es aus dem Triphylin, welcher bei Rabenstein in der Nähe von Bodenmais in Baiern in so grofser Menge vorkommt, dafs er von dort

zur Lithiondarstellung im Grofsen versandt und bezogen wird. Der Triphylin besteht in 100 Theilen aus 42,64 Phosphorsäure, 49,16 Eisenoxydul, 4,75 Manganoxydul, 3,45 Lithion und wird durch starke Säuren, Salzsäure und Schwefelsäure, wenn er vorher gepulvert worden ist, leicht zerlegt. Den fein gepulverten Triphylin digerirt man so lange und mit so viel Schwefelsäure, dafs er vollständig zersetzt wird, und setzt so lange Salpetersäure hinzu bis das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert ist, verdünnt die Auflösung mit Wasser, versetzt sie mit Ammoniak, wodurch die Phosphorsäure, mit Eisenoxyd verbunden, ausgeschieden wird und aufser Lithion nur etwas Manganoxydul in der Lösung zurückbleibt, welches durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Die filtrirte Flüssigkeit dampft man zur Trockne ab, verjagt die Ammoniaksalze durch Glühen und löst das Chlorlithium in Alkohol auf. Auch kann man den Triphylin durch Schwefelsäure zerlegen, das Eisen mit Salpetersäure oxydiren und die Flüssigkeit so lange mit kohlensaurem Kalk digeriren, bis alles Eisenoxyd ausgeschieden ist. Das etwa in der Lösung noch enthaltene Mangan fällt man gleichfalls durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak, dampft die filtrirte Lösung ein, entfernt die Ammoniaksalze durch Glühen, löst den Rückstand in Wasser auf und gewinnt durch Verdampfen der Lösung an der Luft schwefelsaures Lithion. Aus dem Chlorlithium erhält man das schwefelsaure Salz, wenn die Auflösung mit Schwefelsäure zur Trockne gedampft und geglüht wird.

Lithionhydrat, $\dot{L}i\,\dot{H}$.

88. Lithionhydrat. Das Lithionhydrat stellt man aus dem kohlensauren Salze auf ähnliche Weise dar, wie das Kalihydrat; es enthält eine Proportion Wasser, welche man durch eine erhöhte Temperatur nicht davon trennen kann. Es ist dem Kalihydrat ganz ähnlich, nur weniger in Wasser löslich.

Das kohlensaure Lithion $\dot{L}i\,\ddot{C}$.

89. Das kohlensaure Lithion erhält man, wenn man das schwefelsaure Lithion in Wasser auflöst, mit essigsaurer Baryterde fällt, und die filtrirte Auflösung

zur Trockne abdampft und glüht. Es bleibt kohlensaure Baryterde und kohlensaures Lithion zurück; mit Wasser zieht man das kohlensaure Lithion daraus aus. War das Lithionsalz mit Magnesia verunreinigt, so bleibt diese gleichfalls zurück. Das kohlensaure Lithion bedarf 100 Theile kaltes Wasser zur Auflösung. In kohlensaurem Wasser ist es leichter löslich; beim Verdampfen giebt die Auflösung krystallinische Salzrinden ($\dot{Li}\dot{C}$). Aus diesem Salz erhält man die löslichen Lithionsalze, wenn man es mit verschiedenen Säuren versetzt.

Schwefelsaures Lithion. $\dot{Li}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$.

90. Das **schwefelsaure Lithion** ist in heifsem Wasser fast eben so löslich als in kaltem; defshalb erhält man es nur beim langsamen Erkalten in bestimmbaren Krystallen, $\dot{Li}\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$. Mit schwefelsaurem Natron bildet es ein in grofsen, gut bestimmbaren Krystallen anschiefsendes Doppelsalz, $\dot{Na}\dddot{S}+\dot{Li}\dddot{S}+6\dot{\bar{H}}$.

Salpetersaures, essigsaures,

91. Das **salpetersaure** und **essigsaure** Lithion sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefsen an der Luft, das essigsaure, $\dot{Li}\,C^4H^6O^3+4\dot{\bar{H}}$, welches man in bestimmbaren Krystallen erhalten kann, zerfliefst jedoch nicht an trocknen Orten.

oxalsaures,

92. **Oxalsaures Lithion** bildet eine körnig krystallinische Salzkruste $2\dot{Li}\dddot{\bar{C}}+\dot{\bar{H}}$; das zweifach oxalsaure Salz kann man in grofsen bestimmbaren Krystallen erhalten, $\dot{Li}\dddot{\bar{C}}+\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}}+2\dot{\bar{H}}$. Das neutrale ist in 13, das saure in 15 Th. kalten Wassers löslich.

phosphorsaures Lithion.

93. Das **einfach-phosphorsaure** Lithion ist in Wasser schwer löslich; noch viel unlöslicher ist das Doppelsalz von phosphorsaurem Lithion und Natron, welches als ein unlösliches Pulver beim Eindampfen einer Lithionauflösung mit einer Auflösung von phosphorsaurem Natron zurückbleibt. Man wendet daher dieses Salz zum Entdecken des Lithions an.

Chlorlithium, $Li\bar{Cl}$.

94. **Chlorlithium** ist in Wasser und absolutem Alkohol sehr leicht löslich, beim Verdampfen der Auflösung an der Sonne erhält man es in Würfeln; läfst man

es an der Luft zerfliefsen, so bilden sich wahrscheinlich bei niedriger Temperatur grofse Krystalle, $Li\,\overline{Cl}+4\dot{\overline{H}}$, die sich dem wasserhaltigen Kochsalz ähnlich verhalten; bei einer erhöhten Temperatur schmilzt es. Gleiche Theile Aether und Alkohol lösen Chlorlithium auf, Chlornatrium dagegen nicht, auf diese Weise kann man also Lithion und Natron von einander trennen.

Der Schwefel verhält sich gegen Lithion, wie gegen Kali und Natron.

Verhalten des Lithions vor dem Löthrohr.

95. Lithionsalze färben die Flamme roth; vor dem Löthrohr kann man Lithion dadurch leicht von Kali unterscheiden, welches die Flamme violett färbt. Bei 5 Theilen Kali und 1 Theil Lithion erscheint die Flamme nur mit rother Farbe, bei 20 Theilen Natron und 1 Theil Lithion dagegen nur mit gelber Farbe, welche vom Natron herrührt.

Anwendung des Lithions.

96. Das Lithion kommt, unstreitig an Kohlensäure gebunden, in sehr vielen Mineralwässern vor, in denen von Carlsbad, Franzensbad, Marienbad und vielen andern, und wird daher zur Darstellung künstlicher Mineralwässer verwandt. Auch in der Salzsoole von Kissingen findet es sich.

4. Ammoniakverbindungen als Basen und ihre Salze.

97. Die grofse Aehnlichkeit der Ammoniak- und Kalisalze veranlassen ganz natürlich den Versuch, in den Ammoniaksalzen ein Metalloxyd, dem Kali analog zusammengesetzt, aufzusuchen. Nachdem ich die verschiedenen Verbindungen des Ammoniaks werde angeführt haben, wird man leicht aus der Zusammensetzung derselben ersehen, dafs 2 Atome Stickstoff und 8 Atome Wasserstoff dem Kalium analog sich verhalten. Am Schlusse dieses Artikels werde ich auf die Betrachtungen, welche man über diese Aehnlichkeit anstellen kann, zurückkommen, nachdem ich zuerst, was von jeder Hypothese unabhängig ist, vollständig abgehandelt habe.

Verbindung von Ammoniak und Kohlensäure.

98. **Kohlensäure und Ammoniak.** Leitet man trockne Kohlensäure und trocknes Ammoniakgas zusammen, am besten in ein erkaltetes Rohr, so verbinden sich 2 Maafs Ammoniakgas mit 1 Maafs Kohlensäure langsam zu einer weifsen, sehr flüchtigen Masse, $\bar{N}H^3\ddot{C}$, welche sich leicht in Wasser auflöst. Die Auflösung derselben verhält sich ganz so, wie eine Auflösung von neutralem kohlensauren Ammoniak, welche man erhält, wenn man eine Auflösung des käuflichen kohlensauren Ammoniaks so lange mit Ammoniak versetzt, bis die Kohlensäure von den Kalksalzen vollständig daraus gefällt wird; mit wenig Wasser versetzt, wird es zersetzt, indem Ammoniakgas entweicht und anderthalb-kohlensaures Ammoniak sich auflöst.

Zweifach-kohlensaures Ammoniak. $\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\ddot{C}+\dot{\bar{H}}\ddot{C}$.

Läfst man das käufliche kohlensaure Ammoniak eine Zeit lang an der Luft liegen, so bleibt zweifach-kohlensaures Ammoniak, $\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\ddot{C}+\dot{\bar{H}}\ddot{C}$, zurück. Läfst man eine kalt bereitete concentrirte Auflösung offen stehen, so entweicht Ammoniak, und etwas Kohlensäure und zweifach-kohlensaures Ammoniak bleibt zurück, welches aus dieser Auflösung, aber besser aus einer heifs bereiteten concentrirten Auflösung des käuflichen Salzes, in grofsen, gut bestimmbaren Krystallen, $2\bar{N}H^3+4\ddot{C}+5\dot{\bar{H}}=2(\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\ddot{C}+\dot{\bar{H}}\ddot{C})+\dot{\bar{H}}$, sich aussondert. Die Auflösung dieser Verbindung giebt beim Erhitzen so lange Kohlensäure und etwas Ammoniak ab, bis die neutrale Verbindung entsteht; bei der gewöhnlichen Temperatur geben die Verbindungen der Kohlensäure und des Ammoniaks so lange Ammoniak und etwas Kohlensäure ab, bis das zweifach-kohlensaure Salz zurückbleibt.

anderthalb-kohlensaures Ammoniak.

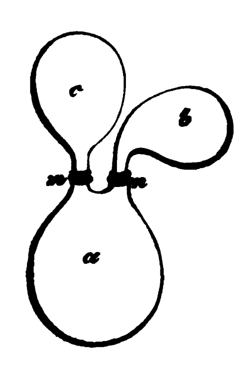
Erhitzt man das käufliche kohlensaure Ammoniak so lange, bis eine klare Flüssigkeit zurückbleibt, und läfst man diese erkalten, so erhält man grofse Krystalle, $2\bar{N}H^3+3\ddot{C}+5\dot{\bar{H}}=2\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\ddot{C}+\dot{\bar{H}}\ddot{C}+2\dot{\bar{H}}$, welche an der Luft verwittern.

Darstellung

99. Das käufliche kohlensaure Ammoniak erhält

des käuflichen kohlensauren Ammoniaks.

man entweder durch Erhitzen eines Gemenges von 2 Theilen kohlensaurem Kalk und 1 Theil Salmiak, oder durch Reinigung der braunen Krusten, welche sich bei der Destillation thierischer Substanzen, wie ich gleich anführen werde, in den Tonnen ansetzen. Um diese zu reinigen, mengt man 1 Th. davon mit $1\frac{1}{2}$ Th. thierischer Kohle, und schüttet das Gemenge in einen eisernen Kolben *a*, welcher zwei Mündungen *m n* hat; in diesen Mündungen befestigt man gläserne Kolben und Retorten (man nimmt gewöhnlich schon gesprungene, und verklebt dann die Sprünge mit Papier). In den Kol- *c* selbst macht man oben ein rundes Loch, indem man eine Blase im Glase mit einem spitzen Hammer durchschlägt. Die Sublimation mufs bei einer sehr niedrigen Temperatur vor sich gehen. Zuerst läfst man das runde Loch offen; fängt kohlensaures Ammoniak an sich zu sublimiren, so verschliefst man es mit einem Kork. Wenn man das sublimirte Salz noch einmal bei gelinderem Feuer sublimirt, so erhält man es weifs und rein. Erhitzt man ein Gemenge von kohlensaurer Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{C}$, und Salmiak, NH^3HCl, oder schwefelsaurem Ammoniak, so entweicht zuerst Ammoniak, dann Ammoniak und Kohlensäure, und darauf sublimirt sich die käufliche Verbindung, welche während der Operation, da sie theilweise eine wiederholte Sublimation erleidet, schon verändert wird, an der Luft Ammoniak und Kohlensäure abgiebt, und in ihrer Zusammensetzung Verschiedenheiten zeigen mufs; in der Regel besteht sie aus 2 Atomen Ammoniak, 3 At. Kohlensäure und 2 At. Wasser, $2NH^3+3\ddot{C}+2\dot{H}$. Versetzt man sie mit weniger Wasser, als zur Auflösung hinreichend ist, so bleibt zweifach-kohlensaures Ammoniak zurück. Setzt



Zusammensetzung desselben.

man sie der Luft aus, so entweicht Kohlensäure und Ammoniak, letzteres jedoch in viel gröfserer Menge, als nöthig ist, um mit der Kohlensäure ein neutrales Salz zu bilden; denn wird sie mit einer Barytsalzauflösung unter eine Glocke gestellt, so enthält diese sehr bald viel freies Ammoniak. Unterwirft man sie der Destillation, so entweicht zuerst Kohlensäure, dann ein Gemenge von freier Kohlensäure und Ammoniak, welche erst nach einiger Zeit sich mit einander verbinden; dabei sublimirt sich ein Körper, $2NH^3\dot{C}+\dot{H}$, welcher sich unverändert verflüchtigen läfst. Bei fortgesetztem Erhitzen vermehrt sich der Kohlensäuregehalt und der Wassergehalt des Sublimats. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs während der Destillation des käuflichen kohlensauren Ammoniaks und bei der Darstellung desselben, Kohlensäure und Ammoniak sich wenigstens zum Theil trennen, und bei einer niedrigeren Temperatur wieder verbinden, so dafs die sublimirten Massen aus sehr verschiedenartigen Gemengen von zweifach-kohlensaurem Ammoniak, anderthalb-kohlensaurem Ammoniak und wasserfreiem oder wasserhaltigem neutralen kohlensauren Ammoniak bestehen können.

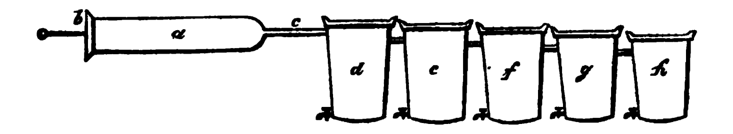
Darstellung des rohen kohlensauren Ammoniaks.

100. Das rohe kohlensaure Ammoniak erhält man durch Destillation thierischer stickstoffhaltiger Substanzen, besonders der Knochen (wohin seiner Natur auch das Hirschhorn gehört), der Haut, der Haare, des Fleisches u. s. w. Ein Theil desselben setzt sich in den Abkühlungsgefäfsen im festen Zustande an (*sal volatilis cornu cervi siccus*), ein anderer Theil ist in der übergegangenen Flüssigkeit gelöst (*spiritus cornu cervi*). Bei der Destillation thierischer Substanzen geht eine wässerige und ölartige Flüssigkeit über und festes kohlensaures Ammoniak sublimirt sich. Als Rückstand erhält man eine stickstoffhaltige sehr poröse Kohle, welche hauptsächlich als Entfärbungsmittel der Zuckerlösungen in viel gröfserer Menge verwandt wird, als das bei der Destillation erhaltene kohlensaure Ammoniak, welches man daher ge-

wöhnlich frei in die Luft entweichen und nur sich verdichten läfst, wenn die thierische Kohle mit grofser Sorgfalt, damit so viel Stickstoff als möglich zurückbleibe, dargestellt werden mufs, wie für die Bereitung des Cyaneisenkaliums.

Thierische Substanzen geben, destillirt,

Zur Darstellung des Cyaneisenkaliums (s. Bd II, 2. Eisen) kann man nur die Kohle von thierischen Substanzen anwenden, welche keine phosphorsaure Kalkerde enthält; man nimmt daher wollene Zeuge, Horn, Hornspähne, Klauen, Haare und andere Substanzen dieser Art, insbesondere gebrauchtes Leder, abgenutzte Schuhe u. s. w. Diese Substanzen werden in eisernen Cylindern, welche so eingemauert werden, wie die Cylinder zur Salpetersäuredarstellung (s. Bd. I. 2. Salpetersäure), erhitzt. Das eine Ende des Cylinders *a* wird mit dem Deckel *b* verschlossen, wenn die animalischen Substanzen eingefüllt worden sind, und die Fugen werden verschmiert. Ist die Destillation vollendet, so nimmt man den Deckel, indem man eine Stange durch den

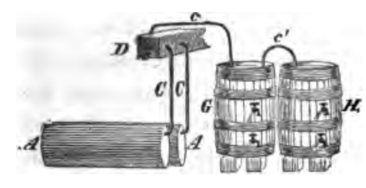


Ring des Deckels steckt, weg, schüttet die Kohlen in ein Gefäfs aus Eisenblech, welches man ebenfalls mit einem Deckel verschliefst, um sie vor dem Zutritt der Luft zu schützen, und läfst sie darin erkalten. Die heifsen Cylinder füllt man sogleich wieder von Neuem und setzt den Deckel *b* wieder vor. Am andern Ende endigt sich der Cylinder in ein engeres Rohr *c*, welches luftdicht mit dem Rohre der ersten Tonne *d* verbunden wird; diese steht mit einer zweiten *e*, und diese mit einer dritten *f* u. s. w. in Verbindung. Man wendet so 6 bis 8 Tonnen an. Die Tonnen sind leer; auf den oberen Boden derselben giefst man Wasser, damit sie nicht zu stark austrocknen. In der ersten Tonne verdichtet sich

wäs-

wässeriges Ammoniak und Oel, in den folgenden setzt sich aufserdem noch festes kohlensaures Ammoniak an, und die letztere bleibt fast leer; aus ihr entweichen die Gasarten. Das Uebergegangene wird abgezapft, und das feste kohlensaure Ammoniak nimmt man heraus und löst es in der Flüssigkeit mit auf; zuweilen pflegt man es auch zu reinigen (s. oben §. 99).

Wenn man grofse Mengen thierischer Substanzen zu verkohlen hat, so ist es zweckmäfsiger, eine grofse Anzahl von Cylindern, wie bei der Salpetersäuredestillation, in einer Reihe neben einander einzumauern, wovon je zwei ein gemeinschaftliches Feuer haben. Aus jedem Cylinder *A* geht ein Rohr *C* in den gemeinschaftlichen hölzernen Kasten *D* und aus diesem führt ein eisernes Rohr *c* in die erste Tonne *G*, von dieser ein anderes *c'* in die zweite Tonne *H* und auf diese Weise sind 12—15 Tonnen mit einander verbunden. Das schwerflüchtigere Oel, welches sich in dem hölzernen Kasten *D* verdichtet, fliefst durch das Rohr *C* wieder in die Cylinder zurück und wird darin zersetzt. Auch kann man diesen Kasten vermittelst eines Hahns entleeren. Die Flüssigkeit in den Tonnen, welche das kohlensaure Ammoniak gelöst enthält, wird in ein grofses Gefäfs gegossen und das Oel, welches sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche ansammelt, mit einem Löffel abgeschöpft. Die wässerige Auflösung wendet man zur Darstellung des schwefelsauren und kohlensauren Ammoniaks an.



Das käufliche kohlensaure Ammoniak wird theils in der Pharmacie verwandt, theils um ein sehr lockeres Backwerk zu erhalten; indem es sich nämlich verflüchtigt, bilden sich im Teig grofse Blasen.

Das kohlensaure Ammoniak bildet sich auch bei der faulen Gährung animalischer Substanzen. Die Zersetzung, welche dabei im Harn mit dem Harnstoff (s. Bd. I. Harnstoff) vorgeht, kennt man am besten; und aus dem gefaulten Harn gewinnt man gleichfalls eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammoniak (s. unten § 112 p. 104.), welche in Wien zur Salmiakfabrication verwandt wird.

Auch bei der Destillation der Steinkohlen bildet sich so viel kohlensaures Ammoniak, dafs die wässerige Flüssigkeit, welche man bei der Gasbereitung erhält, mit Vortheil zur Darstellung von schwefelsaurem Ammoniak und Salmiak verwandt wird.

Schwefelsäure und Ammoniak.

101. Schwefelsaures Ammoniak. Man erhält das neutrale Salz, wenn man die Flüssigkeit, welche sich bei der Destillation thierischer Substanzen bildet, mit Schwefelsäure sättigt. Aus der concentrirten Auflösung krystallisirt es leicht heraus. Die Krystalle erhitzt man, bis das beigemengte Oel sich zersetzt oder verflüchtigt hat, und alsdann löst man sie wieder in Wasser auf. Aus dieser Auflösung erhält man durch Verdampfen das Salz rein. Es ist in 2 Theilen kaltem und 1 Theil kochendem Wasser löslich. Die Krystalle, $\mathrm{NH^3\dot{H}\dddot{S}}$, geben, mit Kalkerde erhitzt, 13,6 p. C. Wasser ab, also so viel als nöthig ist, um Ammoniakhydrat (Ammoniumoxyd) zu bilden. Durch Erhitzen kann man das Wasser nicht austreiben; stark erhitzt, wird das Salz zersetzt. Dieses Salz wird jetzt in sehr grofser Menge zur Darstellung des Ammoniakalauns, den man statt des Kalialauns gebraucht, angewendet: es kann auch statt des Salmiaks zur Darstellung von Ammoniak und von reinem kohlensauren Ammoniak verwendet werden.

Ein saures Salz erhält man in bestimmbaren Krystallen, $3.\mathrm{NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{H}\dddot{S}}$ wenn man zu dem neutralen eben so viel Schwefelsäure hinzusetzt, als es enthält, und die Auflösung eindampft und erkalten läfst. Eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem

Natron erhält man in grofsen Krystallen $NH^3\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\dot{N}a\dddot{S}+4\dot{\bar{H}}$, wenn man eine in der Hitze gesättigte concentrirte Auflösung beider Salze, indem man einen Ueberschufs von schwefelsaurem Ammoniak anwendet, zur Krystallisation hinstellt.

Wasserfreie Schwefelsäure und Ammoniak.

102. Leitet man zu wasserfreier Schwefelsäure trocknes Ammoniakgas, womit man sie längere Zeit in Berührung lassen mufs, so erhält man, wo die Einwirkung vollständig erfolgt ist, eine gleichförmige, nicht krystallinische, weifse Verbindung, welche in Wasser löslich ist. Weinsteinsäure, Traubensäure und schwefelsaure Thonerde, welche in einer Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak sogleich eine Fällung hervorbringen, bewirken erst nach längerer Zeit in der wässerigen Auflösung einen Niederschlag. Versetzt man sie mit Chlorstrontium und Chlorcalcium, so entsteht keine Trübung; mit Chlorbarium entsteht zwar ein Niederschlag, welcher allmählig zunimmt, aber nicht die ganze Menge Schwefelsäure wird dadurch gefällt. Mit Kali oder Kalkhydrat entwickelt es Ammoniak, in warmer, concentrirter Schwefelsäure löst es sich auf und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus.

Löst man die ganze Masse, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäure erhalten hat, in Wasser auf, und sättigt die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurer Baryterde, so erhält man, wenn die filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation abdampft, bestimmbare Krystalle. Die Auflösung der Krystalle reagirt neutral, wird nicht durch Barytsalze gefällt und trübt sich, damit versetzt, selbst nach längerer Zeit nicht; sie verhält sich sonst gegen Reagentien, wie die der nicht krystallisirten Verbindung. Dampft man die Flüssigkeit, wenn man daraus keine Krystalle mehr erhält, unter der Glocke der Luftpumpe ab, so erhält man krystallinische Krusten, welche an der Luft zerfliefsen; ihre Auflösung wird sogleich von Barytsalzen, und, wenn sie concentrirt

ist, auch von Chlorstrontium gefällt, aber stets wird nur ein Theil der Schwefelsäure ausgeschieden.

Die krystallinischen Krusten, $2.NH^3\dddot{S}+\dot{\bar{H}}$, unterscheiden sich durch einen Wassergehalt von den Krystallen und der unkrystallinischen Verbindung, $NH^3\dddot{S}$, welche gleich zusammengesetzt sind.

Erhitzt man die Masse, welche man durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelsäure erhalten hat, bis zum Schmelzen und leitet dazu so lange Ammoniakgas, bis sie wieder zu erstarren beginnt, so erhält man eine weifse, luftbeständige Verbindung, die sich in Wasser löst, durch Chlorbariumlösung nicht gefällt wird, und aus der Auflösung krystallisirt. Sie ist in Alkohol unlöslich, durch Chlor oder Salzsäure wird ein Theil Schwefelsäure daraus ausgeschieden, aber selbst in der Wärme nicht die ganze Menge, mit einer Auflösung von Chlorbarium und Ammoniak versetzt, giebt sie einen krystallinischen Niederschlag, $NH^3\dddot{S}+2.\dot{B}a\dddot{S}$. Die krystallisirte Verbindung selbst besteht aus $3.NH^3+4\dddot{S}$. Es ist wohl möglich, dafs sich eine der Oxaminsäure analoge Verbindung gebildet hätte, die also aus Sulphamid und Schwefelsäurehydrat bestände.

Schweflichte Säure und Ammoniakgas.

103. Leitet man schweflichte Säure und Ammoniakgas zusammen, so verbinden sie sich nach gleichen Maafsen, welches von beiden Gasen man auch im Ueberschufs anwenden mag; die Verbindung, $NH^3\ddot{S}^2$, ist gelb und krystallinisch, und in Wasser leicht löslich. In der Auflösung zersetzt sie sich sowohl nach einiger Zeit, als auch wenn man Chlorbarium oder verschiedene Metallsalze, z. B. Silbersalze, hinzusetzt oder sie mit Salzsäure kocht, indem sich Schwefelsäure und unterschweflichte Säure bilden. Versetzt man sie mit Kali im Ueberschufs, und dampft die Auflösung ein, so tritt plötzlich ein Punkt ein, wobei unterschweflichtsaures und schwefelsaures Kali, welches sich als Krystallmehl aussondert, sich bilden. Diese Zersetzungen zeigen, dafs in der Auflösung

nicht gewöhnliches schweflichtsaures Ammoniak enthalten ist.

Oxalsaures Ammoniak.

104. Oxalsaures Ammoniak. Oxalsäure verbindet sich mit dem Ammoniak in drei verschiedenen Verhältnissen. Einfach-oxalsaures Ammoniak erhält man durch Sättigen von Ammoniak mit Oxalsäure, das zweifach-oxalsaure, wenn man noch einmal und das vierfach-oxalsaure Ammoniak, wenn man noch dreimal so viel Oxalsäure zur Auflösung des einfach-oxalsauren Salzes hinzusetzt, als man zur Neutralisation angewandt hat. Alle drei Salze erhält man in gut bestimmbaren Krystallen, die des vierfachen, $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}\dddot{\overline{C}}+3\dot{\overline{H}}\dddot{\overline{C}}+4\dot{\overline{H}}$, haben einerlei Form mit der des Kalisalzes; die 4 Atome Wasser, die als Krystallwasser darin enthalten sind, geben sie schon bei einer niedrigen Temperatur ab.

Salpetersaures Ammoniak. $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}\ddot{\ddot{N}}+\dot{\overline{H}}$.

105. Salpetersaures Ammoniak. Da man es gewöhnlich zur Darstellung des Stickstoffoxyduls (s. Bd. I, 2. Stickstoffoxydul) verwendet, und es daher frei von Salmiak sein muſs, so bereitet man es, indem man kohlensaures Ammoniak mit Salpetersäure sättigt; wird die Auflösung abgedampft und erkaltet, so erhält man es in Krystallen, $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}\ddot{\ddot{N}}+\dot{\overline{H}}$, sonst kann man sie in einem Wasserbade zur Trockne abdampfen. Erhitzt schmelzen die Krystalle; vor der Temperatur, bei welcher sie sich zersetzen, geben sie ihr Krystallisationswasser nicht ab.

Phosphorsaures Ammoniak.

106. Phosphorsaures Ammoniak. In Krystallen kann man nur die Verbindungen der gewöhnlichen Phosphorsäure mit Ammoniak erhalten. Neutralisirt man eine concentrirte Auflösung von Ammoniak mit Phosphorsäure, und setzt einen kleinen Ueberschuſs von Ammoniak hinzu, so erhält man farblose, gut bestimmbare Krystalle, $(2.\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}+\dot{\overline{H}})\ddot{\dot{\overline{P}}}$, welche an der Luft verwittern, indem sie Ammoniak abgeben, und die saure Verbindung sich bildet. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man zu der Auflösung des neutralen Salzes noch eben so viel Säure, als man angewendet hat, hinzusetzt,

beim Erkalten einer bis zur Krystallisation abgedampften Auflösung in Quadrat-Octaëdern, $(NH^3\dot{H}+2\dot{H})\ddot{P}$, welche an der Luft sich nicht verändern. Setzt man einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak zu der Auflösung des neutralen Salzes, so sondert sich eine stark basisch reagirende Verbindung in Krystallen aus. Diese phosphorsauren Salze sind mit den entsprechenden arseniksauren isomorph, so wie die sauren Salze mit den sauren Kalisalzen, welche man krystallisirt erhält.

Phosphorsaures Natron-Ammoniak.

107. Phosphorsaures Natron-Ammoniak. Man erhält dieses Salz, welches wegen seiner Anwendung zu Löthrohrversuchen wichtig ist, wenn man 6 bis 7 Theile krystallisirtes phosphorsaures Natron in 2 Theilen heifsem Wasser, und in dieser Auflösung 1 Theil Salmiak auflöst; aus der filtrirten Lösung krystallisirt alsdann das Doppelsalz, $(2\dot{N}a+\dot{H})\ddot{P}+(2.NH^3\dot{H}+\dot{H})\ddot{P}+16\dot{H}$, heraus. Dieses Doppelsalz kommt im Urin in grofser Menge vor (*Sal microcosmicus*, *Sal fusibilis urinae*).

Essigsaures Ammoniak.

108. Essigsaures Ammoniak. Für die Anwendung in der Medicin wird es durch Sättigung von reinem wässerigen Ammoniak mit Essigsäure bereitet; das spec. Gewicht beider wird vorgeschrieben, damit die Auflösung stets denselben Gehalt an Salz hat, da sie nämlich, weil das Salz sich theils verflüchtigt, theils Ammoniak beim Abdampfen abgiebt, nicht zur Krystallisation abgedampft werden kann. Die Auflösung des Salzes ist unter dem Namen *Spiritus Mindereri* bekannt. Lange aufbewahren darf man sie nicht, weil sie sich zersetzt, indem kohlensaures Ammoniak sich bildet. Erhitzt man ein Gemenge von essigsaurem Kali, Natron oder Kalkerde mit Salmiak, so geht zuerst Ammoniak, dann essigsaures Ammoniak, und zuletzt Essigsäure über.

Bernsteinsaures Ammoniak.

109. Bernsteinsaures Ammoniak. Die neutrale Verbindung wendet man an, um Eisenoxyd von andern Metalloxyden zu trennen; man erhält sie, indem man eine Auflösung von Bernsteinsäure mit Ammoniak

neutralisirt. Hirschhornsalzauflösung, wässeriges rohes kohlensaures Ammoniak (s. oben, pag. 95), mit unreiner Bernsteinsäure gesättigt, ist der *Liquor cornu cervi succinatus* der Pharmakopöe. Da die Beimengungen bei diesem Präparat auf die Wirkung desselben als Arzenei Einfluſs haben, so darf man das reine Salz nicht statt dieses anwenden.

Salmiak, *Sal ammoniacus.* NH^3HCl. Eigenschaften.

•110. Chlorwasserstoff-Ammoniak, Chlorammonium, Salmiak. Der Salmiak ist in 2,7 Theilen kaltem, und in gleichen Theilen kochendem Wasser löslich. Aus der heiſsen concentrirten Auflösung krystallisirt er in Octaëdern mit den Flächen des Würfels. Die Octaëder reihen sich gewöhnlich an einander, wie die des sublimirten Schwefels (s. Bd. I, Schwefel), wodurch sowohl der Salmiak, den man aus den wässerigen Auflösungen, als der, welchen man durch Sublimation erhält, so biegsam wird, daſs er nur schwierig zu pulverisiren ist. Er ist in Alkohol löslich. An der Luft verändert er sich nicht. Bis nahe zum Rothglühen erhitzt, verflüchtigt er sich, ohne vorher zu schmelzen. Sein spec. Gewicht beträgt 1,45. Er besteht aus gleichen Maaſsen Chlorwasserstoff und Ammoniak.

Darstellung desselben im Groſsen.

• 111. Bei der Darstellung von keiner Substanz hat man so mannigfaltige Methoden angewandt, als bei dieser, und keine hat, da die Quantität, welche davon verbraucht wird, nur sehr geringe ist, so wenig den Fabrikanten belohnt, wie diese. Er wird aus dem rohen kohlensauren Ammoniak gewonnen. Die wässerige Flüssigkeit, welche man bei der Destillation thierischer Substanzen oder bei der Gasbereitung erhält, versetzt man mit Salzsäure, womit sich das Ammoniak, welches mit Kohlensäure, Essigsäure und Schwefelwasserstoff verbunden ist, vereinigt. Wenn man Chlorcalcium von der Bereitung der schwefelsauren Magnesia, des Ammoniaks u. s. w. erhalten hat, so wendet man es zur Fällung an. Das Oel, welches sich beim Sättigen und beim Eindampfen absondert, schöpft man ab, und die eingedampfte

concentrirte Auflösung giebt beim Erkalten Salmiak in braunen Krystallen, welchen man in einem Ofen bis nahe zur Verflüchtigung erhitzt; das Brandöl entweicht alsdann oder zersetzt sich. Der Salmiak wird in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit thierischer Kohle gekocht, und aus der filtrirten und eingedampften Auflösung erhält man ihn alsdann in weifsen Krystallen. Ist eine Beimengung von schwefelsaurem Ammoniak schädlich, so zersetzt man dieses vor dem Eindampfen mit Chlorbarium.

Salmiak durch Krystallisation, (in Hüten)

In kleinen Kuchen erhält man ihn, wenn man den erhitzten Salmiak in thönerne oder gläserne Gefäfse schüttet, welche man zur Hälfte damit füllt, und die in Kapellen in einem Galeerenofen (s. Salpetersäure) stehen. Wenn der Salmiak anfängt sich zu sublimiren, so hält man mit einem eisernen Bohrer die Mündung der Gefäfse stets offen, sonst entsteht häufig eine Explosion. Die Gefäfse werden nachher zerschlagen, und der Salmiakkuchen hat die Form des obern Theils des Gefäfses.

durch Sublimation (in Kuchen) gereinigt.

Darstellung aus zersetztem Urin.

112. In Wien gewinnt man, indem man Harn, welcher eine Zeit lang gestanden, und dessen Harnstoff sich mit Wasser zu kohlensaurem Ammoniak zerlegt hat, so lange in einer besondern Vorrichtung destillirt, bis von 10 Eimern 3 übergegangen sind, eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, welche man mit gemahlenem Gyps kalt leicht vollständig zerlegen kann. Die Auflösung des schwefelsauren Ammoniaks wird durch Abdampfen concentrirt. Zu den bis zu einem bestimmten Punkt concentrirten Auflösungen von schwefelsaurem Ammoniak setzt man so viel Kochsalz zu, dafs beide Salze vollständig zerlegt, und schwefelsaures Natron und Salmiak gebildet werden. Beim Eindampfen der Auflösungs ondert sich das schwefelsaure Natron aus und wird fortdauernd herausgekrückt; man setzt dieses so lange fort, bis ein Tropfen beim Erkalten ein Netz von Krystallen bildet. Die Flüssigkeit läfst man in einem Be-

hälter stehen, bis sie lauwarm ist; es sondert sich alsdann kein schwefelsaures Natron, welches bei 30° leichter löslich als bei 100° ist, sondern nur Salmiak aus, welchen man auf ausgespannte Leinwand zum Abtröpfeln schüttet. Die Mutterlauge wird zu den concentrirten Auflösungen, welche nachher eingedampft werden, gegossen. Der Salmiak wird auf Hürden so lange getrocknet, bis er noch etwas an den Händen haftet, und alsdann in thönerne Gefäfse geschüttet, dicht eingedrückt und mit etwas Kohle bedeckt. Das thönerne Gefäfs *b* wird in die eiserne Kapelle *a* eingesetzt; die Kapelle ruht in der Mitte auf einem Stein *m* und auf einem Rand *n*, auf welchen hinten eine Zunge gemauert ist, wodurch man bewirkt, dafs rechts und links gesonderte Züge um die Kapelle herum gehen. Da die Kapelle da, wo die Zunge sich befindet, zu kalt bleiben würde, so geht noch ein directer Zug durch einen kleinen Kanal durch diese hindurch, und so in den Schornstein hinein. Dieser Kanal und der Zug rechts, so wie der Zug links um die Kapelle, gehen getrennt in den Schornstein und können durch besondere Schieber regulirt werden. Die Kapelle wird zuerst so stark erwärmt, dafs alles Wasser des Salmiaks fortgeht, dann legt man auf den Rand derselben einen Ring von Lehm, und in diesen drückt man eine Haube von Blei ein, so dafs der Rand derselben luftdicht schliefst; Sprünge, welche sich bilden, werden noch späterhin verschmiert. Die Oeffnung der Haube *c* wird mit einem Stabe, welcher lose darin steckt, verschlossen; er wird aber von Zeit zu Zeit weggenommen, um mit einem andern Stabe zu untersuchen, ob an irgend einer Stelle die Operation zurückbleibt, was man aus der ungleichen Abnahme der innern Masse ersieht. Man verstärkt alsdann dort das Feuer, und regulirt es durch die Schieber der Züge. Die Destillation mufs so rasch gehen, dafs der sublimirte Kuchen glasig wird, was

im Handel gesucht wird. Verstopft sich die Oeffnung, so wird sie mit einem Bohrer wieder geöffnet. Fünf Pfund läfst man unsublimirt zurück, weil sich sonst Eisenchlorid mit sublimirt; man verwendet diesen Rest zur nächsten Sublimation. Wenn man die Haube abgenommen hat, so trennt sich der Salmiakkuchen von selbst davon ab; die äufsere Oberfläche, welche etwas schwarz ist, wird abgehobelt. Der Kuchen wiegt ungefähr 43 Pfund. Bei dieser Sublimationsart kann man Galeerenöfen nicht anwenden, weil eine Kapelle manchmal 5 bis 6 Stunden hinter der andern zurückbleibt.

Der Salmiak wird in Aegypten aus dem Rufs von Kameelmist, den man dort als Brennmaterial anwendet, durch Sublimation in grofsen Glaskolben, welche man in Galeerenöfen erhitzt, gewonnen. Früher erhielt man ihn von dort her, und man hat ihm deswegen den Namen *Sal ammoniacus* (Salmiak), von ἀμμωνιάς lybisch, gegeben. *Sal ammoniacum* zu sagen, ist zwar kein Fehler, doch ist *sal* (Salz) bei den bessern lateinischen Schriftstellern im Singularis männlichen Geschlechts, im Pluralis bei allen. Bei der kohlensauren Baryterde werde ich noch eine Methode, ihn darzustellen, kurz zu erwähnen haben.

Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

113. Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Mengt man trocknes Ammoniakgas und Schwefelwasserstoffgas mit einander, so bildet sich bei der gewöhnlichen Temperatur stets eine Verbindung, welche aus gleichen Maafsen beider besteht, also aus Schwefelwasserstoff mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, Ammoniumsulphhydrat, $\underline{N}\underline{H}^3\underline{H}S+\underline{H}S$. Läfst man die Gasarten in einem erkalteten Gefäfs zusammentreten, so erhält man durchsichtige Krystalle, welche sehr flüchtig sind. Bei einer Temperatur von — 18° und bei einem Ueberschufs von Ammoniakgas bildet sich Schwefelwasserstoff-Ammoniak, $\underline{N}\underline{H}^3\underline{H}S$, welches, so wie es etwas erwärmt wird, die Hälfte Ammoniak abgiebt. Destillirt man Salmiak mit den verschiedenen Schwefelungsstufen des Kaliums, so bildet sich Chlorkalium, der Schwefel verbindet sich mit

dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, und diese Verbindung mit dem Ammoniak; die Schwefelwasserstoffverbindung, welche gebildet wird, entspricht der Schwefelungsstufe des Kaliums. Den Salmiak mufs man im Ueberschufs anwenden, weil sonst nicht alles Schwefelkalium zersetzt wird, und bei den niedrigen Schwefelungsstufen des Kaliums eine höhere oder die höchste sich bildet und zurückbleibt.

Auf Schwefel wirkt Ammoniakgas kalt nicht ein, leitet man aber Ammoniakgas und Schwefel durch ein erhitztes Rohr, so erhält man, wenn man es mit einer erkalteten Vorlage verbindet, grofse gelbe Krystalle, welche aus Ammoniak, Schwefel und Wasserstoff bestehen, indem ein Theil Ammoniak zersetzt wird und Stickstoff abgiebt. Destillirt man Kalkerde (ungelöschte), Schwefel und Salmiak, so erhält man eine gelbe, rauchende Flüssigkeit (**Beguin's** rauchender Geist); beim Erhitzen dieses Gemenges bildet sich nämlich schwefelsaure Kalkerde und Schwefelcalcium, welches letztere sich mit dem Salmiak, wie das Schwefelkalium, zerlegt. Sie raucht nur in Gasarten, welche Sauerstoff daran abgeben, so dafs dieser Rauch von einer Oxydation herrührt, wobei ein fester Körper ausgeschieden wird.

Wässeriges Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

114. Läfst man durch wässeriges Ammoniak so lange Schwefelwasserstoff durchstreichen, als noch davon aufgenommen wird, so erhält man die Verbindung des **Schwefelwasserstoff-Ammoniaks** mit **Schwefelwasserstoff** in Wasser aufgelöst; diese Auflösung ist für die Erkennung der verschiedenen Metalle von grofser Wichtigkeit. Bei ihrer Anwendung mufs besonders darauf gesehen werden, dafs sie kein überschüssiges Ammoniak enthält; enthält sie es, so fällt sie die schwefelsaure Magnesia, wovon ein Theil durch das freie Ammoniak zersetzt wird, sonst nicht, weil alsdann schwefelsaures Ammoniak und Schwefelmagnesium, welches in Wasser löslich ist, entstehen. Schwefel wird von dieser Flüssigkeit aufgelöst; sie wird dadurch gelb gefärbt, indem sich eine höhere

Schwefelungsstufe bildet. Dieselbe gelbe Verbindung bildet sich, wenn die Flüssigkeit der Luft ausgesetzt wird, indem der Wasserstoff sich oxydirt. Schreitet die Zersetzung so weit fort, dafs der Schwefel nicht mehr aufgelöst werden kann, so scheidet er sich in Krystallen aus.

NH^3HS^5. 115. Versetzt man eine Auflösung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit Schwefel im Ueberschufs und leitet abwechselnd Ammoniak und Schwefelwasserstoff hinein, wodurch man eine sehr concentrirte Auflösung erhält, so lange bis die kalt gehaltene Flüssigkeit gröfstentheils zu einer krystallinischen Masse erstarrt, löst man diese in einer verschlossenen Flasche in einem warmen Wasserbade wiederum auf, so bilden sich beim Erkalten grofse orangefarbene Krystalle, NH^3HS^5, die sich in Alkohol im ersten Augenblick der Berührung vollständig lösen, bald aber darin zersetzen, indem sich Schwefel in Krystallen ausscheidet; mit Wasser findet diese Zerlegung sogleich Statt.

NH^3HS^7. 116. Die Krystalle zersetzen sich selbst in wasserfreier Luft aufbewahrt sehr bald, indem Schwefelwasserstoff-Ammoniak fortgeht und eine schwefelreichere Verbindung zurückbleibt. Dasselbe findet Statt, wenn man die Krystalle gelinder erwärmt. Dieselben Krystalle erhält man, wenn man, nachdem die früher angeführte Verbindung sich gebildet hatte, die Flüssigkeit mit mehr Schwefel versetzt, oder auch die erwärmte Flüssigkeit in offener Schaale unter einer grofsen Glocke erkalten läfst, wobei sich Schwefelwasserstoff-Ammoniak verflüchtigt und rubinrothe Krystalle, NH^3HS^7 sich ausscheiden. Auch diese Verbindung zerlegt sich mit Wasser und wenn sie bis zum Kochpunkt des Schwefels erhitzt wird.

117. Verbindungen von Schwefelwasserstoff-Ammoniak, NH^3HS, mit Schwefelmetallen, welche Säuren sind, mit Schwefelarsenik, Schwefelantimon u. s. w., erhält man, wenn man die Auflösung des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks damit digerirt; wendet man das Sulphhydrat an, also die Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit dem

Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so wird der Schwefelwasserstoff ausgetrieben.

Allgemeine Betrachtungen über das Ammoniak.

Es ist natürlich, wie ich schon angeführt habe, bei der Aehnlichkeit, welche das Ammoniak in seinen Verbindungen mit dem Kali zeigt, auch eine Aehnlichkeit in der Zusammensetzung nachzusuchen.

Ammoniakgas mit Kalium und Natrium.

118. Wird Kalium oder Natrium in Ammoniakgas gebracht und darin erwärmt, so erhält man einen krystallinischen, dunkel olivengrünen Körper, welcher etwas über 100° schmilzt; an Wasserstoff bleibt ungefähr so viel zurück, als die Metalle, wenn sie das Wasser zerlegen, entwickeln würden. Wird dieser Körper erhitzt, so entwickelt sich Ammoniak, und Stickstoffgas und Wasserstoffgas in dem Verhältnisse, wie sie im Ammoniak enthalten sind, und ein graphitähnlicher Körper, welcher nicht schmilzt, bleibt zurück. Setzt man den olivenfarbenen Körper zu Wasser, so bildet sich Kali und Ammoniak. Dasselbe findet Statt, wenn der graphitähnliche Körper sich mit Wasser zerlegt; natürlich bildet sich um so viel an Ammoniak weniger, als der olivenfarbene Körper beim Erhitzen abgegeben hatte. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs der olivenfarbene Körper so zusammengesetzt ist, wie die Substanz, welche im weifsen Präcipitat, und der graphitähnliche, wie die, welche in Quecksilberstickstoffchlorid mit Quecksilberchlorid verbunden ist; der graphitähnliche würde also beim Kalium Kaliumstickstoff, $K^3\!N$, der olivenfarbene Kaliumamid, $K+\!N\!H^2$, oder Kaliumstickstoffammoniak, $K^3\!N+2\!N\!H^3$, sein.

Das Ammoniakamalgam.

119. Die Zerlegung des Ammoniaks durch Kalium oder Natrium, giebt also interessante Verbindungen, aber keinen weiteren Aufschlufs über einen Zusammenhang der Zusammensetzung des Ammoniaks mit der der andern Alkalien. Etwas weiter führen die Versuche an der elektrischen Säule; verbindet man den — Pol der Säule mit Quecksilber, worauf man flüssiges Ammoniak

gegossen hat, und taucht den Draht des +Pol so weit ein, dafs er eine Linie von der Quecksilberoberfläche entfernt ist, so giebt zuerst blos der —Pol Gas, späterhin auch der +Pol, wobei das Quecksilber zu einer butterähnlichen Masse aufschwillt. Dieselbe butterähnliche Masse erhält man, wenn man Kalium- oder am besten Natriumamalgam, welches 1 bis 2 p. C. Natrium enthält, mit einer concentrirten Salmiakauflösung übergiefst.

Amalgamirt man den negativen Draht der elektrischen Säule, indem man dazu Platin nimmt und es in das Amalgam taucht, und läfst die Pole auf Ammoniak wirken, so bildet sich am negatigen Pol eine bleifarbige krystallinische Verästelung, welche, sobald sie sich wegen ihrer Leichtigkeit vom Pole losreifst, sich sogleich unter Gasentwickelung in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber, welches oft kaum $\frac{1}{200}$ von der Gröfse der Masse beträgt, zersetzt.

Das Ammonium-amalgam.

120. Die Quecksilberverbindungen, welche man auf diese Weise erhält, zersetzen sich so schnell, dafs man sie bisher wenig gründlich hat studiren können; mit Wasser in Berührung gebracht, zerlegen sie sich damit unter Wärmeentwickelung. Was man darin mit dem Quecksilber verbunden gefunden hat, betrug $\frac{1}{12000}$ bis $\frac{1}{1800}$ der Masse. Zerlegt giebt es Ammoniak und Wasserstoffgas, und zwar auf 2 Maafs Ammoniak 1 Maafs Wasserstoffgas, so dafs also in diesem Amalgam eine Verbindung von 1 Maafs Stickstoff und 4 Maafs Wasserstoff enthalten war. Dieses Amalgam führt zu der Vermuthung, dafs eine Verbindung von 1 Maafs Stickstoffgas und 4 Maafs Wasserstoffgas sich in ihren Verbindungen wie ein Metall verhalte, auf dieselbe Weise also, wie das Cyan, welches aus Kohlenstoff und Stickstoff besteht, und welches ähnliche Verbindungen, wie eine einfache Substanz, wie das Chlor, der Schwefel u. s. w., bildet. Die Menge, welche von dem hypothetisch angenommenen Metall mit dem Quecksilber verbunden ist,

ist jedoch so geringe, dafs wir eine andere Verbindung damit nicht vergleichen können, und die Eigenschaften der Verbindung sind zu wenig charakteristisch und zu schwer zu ermitteln, als dafs man daraus auf einen metallischen Körper mit Bestimmtheit schliefsen könnte.

Wie sind die Verbindungen des Ammoniaks mit Säuren zu betrachten.

121. Geht man jedoch von den Kalium- und den Ammoniakverbindungen aus, so gelangt man zu einer auf gut ermittelte Thatsachen begründeten Ansicht über die Natur des Ammoniaks. In den Salzen, die es mit Sauerstoffsäuren bildet, ist nie Ammoniak, NH^3 sondern stets Ammoniak und Wasser NH^3HO enthalten, und wenn man das Wasser auszutreiben versucht, so wird das Salz zersetzt. Diesem Ammoniakhydrat ist analog zusammengesetzt der Salmiak, NH^3HCl, und ähnliche Verbindungen. Für die Erklärung der grofsen Aehnlichkeit, welche zwischen den Kalium- und Ammoniak-Verbindungen Statt findet und selbst gröfser ist als die zwischen den Kalium- und Natriumverbindungen, ist die Uebereinstimmung der Krystallform von besonderer Wichtigkeit; denn die Form jeder Kaliverbindung stimmt mit der einen Ammoniakverbindung überein, die eine analoge Zusammensetzung hat. Da die Form der Krystalle durch die Lage der Atome hervorgebracht wird, so folgt hieraus, dafs da, wo in der Kaliumverbindung 1 Atom Kalium liegt, in der Ammoniakverbindung 2 Atome Stickstoff und 8 Atome Wasserstoff liegen; aus dem specifischen Gewicht der isomorphen Verbindungen folgt sogar, dafs diese nahe denselben Raum einnehmen, wie das Kalium. Bei den Kaliumverbindungen hat nur eine etwas gröfsere Zusammenziehung Statt gefunden *). Demnach würde Ammoniak sich mit Wasser, Chlorwasserstoff und andern Wasserstoff-Verbindungen dieser

*) Das spec. Gewicht des schwefelsauren Kali's beträgt 2,69, das des schwefelsauren Ammoniaks 1,86; würde das letztere 2,04 betragen, so verhalten sich die spec. Gewichte wie die Atomengewichte, und ein Atom Kalium würde denselben Raum einnehmen, als 2 Atome Stickstoff und 8 Atome Wasserstoff.

Art (s. Bd. I, 2. Wasserstoffsäuren) verbinden und dem Kali, Chlorkalium u. s. w. entsprechende Verbindungen bilden. Diese Wasserstoff-Verbindungen, z. B. das Wasser, der Chlorwasserstoff u. dgl., würden sich auf ähnliche Weise zum Ammoniak verhalten, wie die Salpetersäure zur Benzoësäure in der Benzoësalpetersäure, sie würden zusammengesetzte Basen bilden und das Wasser im Ammoniakhydrat würde die Ursache der basischen Eigenschaften desselben sein, die aber durch die Verbindung mit Ammoniak bedeutend verstärkt sind.

Ammonium. 122. Man kann auch die dem Kalium entsprechende Gruppe von 2N8H als ein Radical ansehen und mit dem Namen Ammonium bezeichnen, wodurch man insbesondere für die sich entsprechenden Ammoniak- und Kali-Verbindungen übereinstimmende Namen erhält. In diesem Lehrbuch sind die Namen Chlorammonium, Schwefelammonium sowohl als Chlorwasserstoff-Ammoniak, Schwefelwasserstoff-Ammoniak u. s. w. gebraucht, bei den Sauerstoffsalzen jedoch nie Ammoniumoxyd, selten Ammoniakhydrat statt Ammoniak, da der Name Ammoniak zu allgemein eingeführt ist, als dafs man ihn leicht ändern könnte.

5. Barium.

Eigenschaften. 123. Das Barium hat die Farbe und den Glanz des Silbers. Es ist etwas dehnbar, schmilzt vor dem Rothglühen und läfst sich nicht verflüchtigen; es ist schwerer als die concentrirte Schwefelsäure, denn es sinkt darin unter. Das Wasser zersetzt es sogleich, indem sich Baryterde bildet; an der Luft oxydirt es sich allmählig.

Darstellung. 124. Man kann es entweder vermittelst einer intensiven galvanischen Säule gewinnen, indem man Quecksilber in ein Gefäfs giefst, damit den negativen Pol verbindet, und darüber einen Brei von Wasser und Barythydrat giefst, und damit den positiven Pol in Verbindung bringt, oder indem man in einem eisernen Rohre Baryterde glüht, darüber Kaliumdämpfe leitet, und nachher das reducirte Barium

rium aus dem Rückstande mit Quecksilber auszieht. Aus der Verbindung des Bariums und Quecksilbers, welche man nach beiden Methoden erhält, gewinnt man das Barium, indem man das Quecksilber abdestillirt; nur darf man die Temperatur dabei nicht bis zur Glühhitze steigern, weil das Barium alsdann das Glas der Retorte zerlegt.

Das Barium und die Verbindungen desselben zeichnen sich durch ein grofses spec. Gewicht aus; der Schwerspath (die schwefelsaure Baryterde) so wie die Erde und das Metall haben daher ihren Namen (von βαρύς, schwer).

Man hat bisher zwei Verbindungen des Bariums mit Sauerstoff dargestellt, die Baryterde, $\dot{B}a$, und das Bariumsuperoxyd, $\ddot{B}a$. Die Zusammensetzung der Baryterde hat man auf ähnliche Weise bestimmt, wie die des Kali's; sie enthält 10,45 p. C. Sauerstoff.

Baryterde, $\dot{B}a$.

125. Die *Baryterde* erhält man, wenn man kohlensaure Baryterde bis zur starken Weifsglühhitze in einem Gebläseofen erhitzt, wobei die Kohlensäure entweicht; mengt man kohlensaure Baryterde mit $\frac{1}{10}$ Kohlenpulver, so bedarf man keiner so hohen Temperatur zur Zersetzung, weil durch die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff die Kohlensäure in Kohlenoxydgas umgeändert wird. Wenn man salpetersaure Baryterde in einem bedeckten Porcellantiegel, Silbertiegel, oder in einer Porcellanretorte so lange erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, so ist der Rückstand gleichfalls reine Baryterde. Sie hat eine weifsgraue Farbe, und schmilzt bei einer starken Weifsglühhitze im Gebläseofen oder vor dem Sauerstoffgebläse; sie ist nicht flüchtig. Mit Wasser und Kohlensäure verbindet sie sich rasch. Sie hat eine grofse Verwandtschaft zu den Säuren und vereinigt sich mit allen. Die Baryterdesalze werden durch Ammoniak nicht zersetzt, aber durch Kali und Natron, so dafs, wenn man eine concentrirte Auflösung derselben zu

einer concentrirten Kalilösung setzt, Baryterdehydrat sich ausscheidet.

Baryterdehydrat, $\dot{Ba}\dot{H}$.

126. Baryterdehydrat, welches bei verschiedenen chemischen Operationen, bei der Darstellung verschiedener Salze, der Untersuchung der Luft auf Kohlensäure u. s. w., angewandt wird, kann man sehr leicht gewinnen, wenn man zu einer Auflösung von Schwefelbarium, deren Darstellung ich gleich anführen werde, so lange Kupferoxyd unter fortdauerndem Kochen derselben hinzusetzt, bis eine herausgenommene Probe eine Bleizuckerauflösung nicht mehr schwarz, sondern vollkommen weifs fällt, welches ein Beweis ist, dafs die letzte Menge vom Schwefelbarium, welches Schwefelblei bilden würde, in Baryterde umgeändert ist, die Bleioxydhydrat ausscheidet. Das Kupferoxyd bereitet man sich entweder durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd, oder man wendet Kupferglühspan an, welchen man von Kupferschmieden oder von Kupferhämmern erhält, wo er beim Ausglühen des Kupfers durch die Oxydation der Oberfläche desselben sich bildet und aufgesammelt wird. Hat man eine concentrirte Auflösung von Schwefelbarium angewandt, so krystallisirt das Baryterdehydrat gröfstentheils in grofsen durchsichtigen Krystallen, $\dot{Ba}+10\dot{H}$, heraus. Erhitzt, verlieren die Krystalle Wasser, und es bleibt eine Verbindung zurück ($\dot{Ba}\dot{H}$), in welcher der Sauerstoff des Wassers und der der Basis einander gleich sind, welche also 10,52 p. C. Wasser enthält; sie schmilzt etwas vor der Rothglühhitze, fliefst wie Oel, und erstarrt zu einer krystallinischen Masse, welche sehr langsam aus der Luft Kohlensäure anzieht; in Wasser aufgelöst, verbindet sie sich sehr rasch mit derselben, indem sie mehr Berührungspunkte darbietet. Das Baryterdehydrat ist in 20 Theilen kaltem und 2 Theilen kochendem Wasser löslich.

Bariumsuperoxyd,

127. Das Bariumsuperoxyd erhält man, wenn man über Baryterde, welche man in einem Porcellanrohr,

oder in einem Rohr von grünem Glase, bis zur Rothglühhitze erhitzt, aus einem Gasbehälter Sauerstoffgas streichen läfst, welches jedoch zuerst durch ein Rohr gehen mufs, das mit Stücken von angefeuchtetem Kalihydrat gefüllt ist, um es von Kohlensäure vollständig zu reinigen. Das Superoxyd sieht grau aus; mit Wasser übergossen, verbindet es sich damit zum Hydrat, welches eine weifse Farbe hat. Dieses Hydrat erhält man gleichfalls, wenn man zu 1 Theil Baryterde, welche man in einem Platintiegel bis zur Rothglühhitze erhitzt, 1 Theil chlorsaures Kali nach und nach hinzusetzt, wobei Chlorkalium und Bariumsuperoxyd gebildet werden. Das Chlorkalium zieht man mit kaltem Wasser aus; durch kochendes wird das Bariumsuperoxydhydrat zersetzt, man darf es daher nur an der Luft trocknen. Das Bariumsuperoxydhydrat, welches nur sehr wenig in Wasser löslich ist, erhält man in krystallinischen Blättchen, wenn man zu einer Auflösung von Baryterde eine verdünnte Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt.

$\ddot{B}a$.

Schwefelsaure Baryterde, $\dot{B}a\dddot{S}$.

128. Schwefelsaure Baryterde, Schwerspath. Dieses Salz kommt häufig in der Natur vor, und bildet einen wichtigen Bestandtheil der Gangausfüllung, so dafs ich bei den Gängen wieder darauf zurückkommen werde. Zuweilen sind diese Schwerspathgänge mehrere Fufs breit, einige Stunden lang, und von einer bisher noch nicht ergründeten Tiefe. Der Schwerspath wird zum Versetzen des Bleiweifses in grofser Menge gewonnen, und in der Regel schon in der Nähe der Gruben ausgesucht und fein gemahlen. Da nur der reine und weifse als Beimengung des Bleiweifses angewandt werden kann, so ist der im Handel vorkommende gemahlene Schwerspath zur Darstellung der Bariumverbindungen hinreichend rein. Zuweilen kommt er in der Natur in grofsen, durchsichtigen, farblosen Krystallen vor, welche man mit denselben Eigenschaften manchmal künstlich erhält, wenn man lösliche schwefelhaltige Bariumverbindungen, z. B. Schwefelcyanbarium, an der Luft sich langsam oxydiren läfst.

Die schwefelsaure Baryterde ist in Wasser und verdünnten Säuren vollkommen unlöslich: durch diese Eigenschaft ist diese Verbindung für die Bestimmung der Schwefelsäure besonders wichtig. Um die Schwefelsäure zu fällen, wendet man gewöhnlich eine Auflösung von Chlorbarium oder, wenn man Salzsäure zu vermeiden hat, von salpetersaurer Baryterde an; geschieht die Fällung bei der Kochhitze, so fällt die schwefelsaure Baryterde als dichtes krystallinisches Pulver nieder und ist sehr leicht zu filtriren und auszuwaschen. In kochender concentrirter Schwefelsäure ist sie löslich; beim Erkalten krystallisirt sie aus der Auflösung; bei der Weifsglühhitze schmilzt sie; ihr spec. Gewicht ist 4,4.

Kohlensaure Baryterde, $\dot{Ba}\ddot{C}$.

129. Kohlensaure Baryterde. Durch Fällung einer Auflösung von Chlorbarium mit kohlensaurem Ammoniak erhält man diese Verbindung am leichtesten rein; kohlensaures Kali und Natron wendet man nicht an, weil man zu lange auswaschen mufs. Sie bildet ein weifses, schweres Pulver. In der Natur kommt sie krystallisirt vor. Von den Mineralogen wird sie *Witherit* genannt. Bis zur Weifsglühhitze erhitzt, schmilzt sie und giebt dann ihre Kohlensäure ab. Sie hat ein spec. Gewicht von 4,3. Sie ist in 2300 Theilen kochendem und 4300 Theilen kaltem Wasser löslich; enthält das Wasser Kohlensäure, so löst sie sich in gröfserer Menge darin auf, weil wahrscheinlich ein zweifach-kohlensaures Salz gebildet wird.

Kocht man schwefelsaure Baryterde, die man durch Fällung einer löslichen Bariumverbindung sehr fein vertheilt erhalten hat, mit einer so concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron und Kali, dafs die Masse breiicht ist, indem man das verdampfende Wasser fortdauernd ersetzt, so wird sie zum Theil zerlegt. Den kohlensauren Baryt mufs man heifs filtriren und mit heifsem Wasser auswaschen. Setzt man dagegen bei gewöhnlicher Temperatur zu kohlensaurem Baryt schwefelsaures Natron, so bilden sich schwefelsaurer Baryt und kohlensaures

Natron. Auf dieser Zersetzung beruht eine Methode, kohlensaures Natron und Salmiak darzustellen, welche an mehreren Orten in Fabriken ausgeführt worden ist, die man aber als unvortheilhaft wieder hat aufgeben müssen. Knochen werden destillirt (s. oben pag. 97.), gemahlener Schwerspath wird mit dem übergegangenen Oel gemengt und in einem Flammenofen erhitzt, das Schwefelbarium wird mit Chlorwasserstoffsäure, welche man in der Fabrik selbst gewinnt, zerlegt, das Chlorbarium wird mit dem unreinen kohlensauren Ammoniak gefällt, die erhaltene Auflösung zu Salmiak verarbeitet, und der Niederschlag mit dem schwefelsauren Natron, welches bei der Salzsäuredarstellung gewonnen wird, zerlegt, wodurch man schwefelsaure Baryterde, welche wieder zu Schwefelbarium verarbeitet wird, und kohlensaures Natron erhält.

Salpetersaure Baryterde, $\dot{B}a\ddot{\ddot{N}}$.

130. Salpetersaure Baryterde. Wenn man Schwefelbarium oder kohlensaure Baryterde mit Salpetersäure zerlegt, erhält man beim Erkalten einer con contrirten Auflösung die salpetersaure Baryterde in schönen, durchsichtigen, farblosen Krystallen, welche Octaëder sind und kein Krystallisationswasser enthalten. Versetzt man eine kochende concentrirte Auflösung von Schwefelbarium mit salpetersaurem Natron, so sondert sich beim Erkalten salpetersaure Baryterde in Krystallen aus, indem Schwefelnatrium aufgelöst bleibt. Sie ist in 12½ Theilen kaltem, und in 3 Theilen kochendem Wasser löslich. Setzt man zu einer Auflösung von salpetersaurer Baryterde Salpetersäure, so fällt ein krystallinischer Niederschlag nieder, weil dieses Salz in der Säure viel weniger löslich ist, als in reinem Wasser.

Essigsaure Baryterde, $\dot{B}a\bar{A}+3\dot{H}$.

131. Essigsaure Baryterde. Durch Zersetzen von Schwefelbarium oder kohlensaurer Baryterde mit Essigsäure erhält man eine Auflösung von essigsaurer Baryterde. Wenn man eine sehr concentrirte Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur hinstellt, so krystallisirt allmählig und schwierig das Salz mit einer Propor-

tion Krystallwasser heraus; setzt man sie dagegen einer Temperatur von 6° aus, so erhält man sehr bald schöne und grofse Krystalle, welche drei Proportionen Wasser enthalten und mit dem essigsauren Bleioxyd (Bleizucker) dieselbe Krystallform haben.

Schwefelbarium, BaS.

132. Schwefelbarium. Wenn man 4 Theile fein geriebenen Schwerspath mit 1 Theil Kohle oder mit 2 Theilen Mehl oder Harz mengt und in einem hessischen Tiegel bis zur Rothgluth erhitzt, so bildet sich Schwefelbarium, indem der Sauerstoff der Baryterde und der der Schwefelsäure sich mit der Kohle verbinden; Harz oder Mehl ist aber vorzuziehen, weil sie, ehe sie sich zersetzen, schmelzen und mit dem Schwerspathpulver zusammenbacken. Das Schwefelbarium, welches man so erhält, ist weifs und krystallinisch körnig. Uebergiefst man es mit kaltem Wasser, so zerlegt es sich damit in Baryterde und in Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium. Läfst man eine warm bereitete concentrirte Auflösung dieser Masse sehr lange Zeit stehen, so bilden sich in derselben grofse Krystalle, $\dot{B}a + 3BaS + 28\dot{H}$. Ist das Gefäfs nicht luftdicht verschlossen, so wird das Schwefelbarium zuletzt vollständig in Baryterde und unterschweflichtsaure Baryterde, die in grofsen Krystallen anschiefst, zerlegt. Höhere Schwefelungsstufen erhält man, wenn man die Auflösung des Schwefelbariums mit einem Ueberschufs von Schwefel kocht.

Chlorbarium, $BaGl + 2\dot{H}$.

133. Chlorbarium. Wenn man das geglühte Gemenge von Schwerspath und Mehl mit verdünnter Salzsäure übergiefst, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und Chlorbarium erhält man aufgelöst; durch Abdampfen der Auflösung gewinnt man es beim Erkalten derselben in durchsichtigen, gut bestimmbaren Krystallen, $BaGl + 2\dot{H}$, welche 14,75 p. C. Krystallisationswasser enthalten, das sie beim Erhitzen abgeben. Man erhält es gleichfalls, wenn man 1 Theil Chlorcalcium, welches man

als Nebenproduct bei der Ammoniakbereitung gewinnt, mit 2 Theilen Schwerspath in einem Tiegel, oder bei gröfseren Massen in einem Flammenofen erhitzt, auf die erkaltete, zerstofsene Masse Wasser giefst, damit oft umrührt, und die Auflösung so schnell als möglich abgiefst und filtrirt. Es bilden sich durch das Glühen schwefelsaure Kalkerde und Chlorbarium. Das Wasser zieht das leichtlösliche Chlorbarium schnell aus; würde man aber die Auflösung desselben mit der schwefelsauren Kalkerde kochen, so würde diese, indem sie sich auflöst, das Chlorbarium zersetzen. Um dieses zu verhüten, kann man Kohle und Eisen zu dem Gemenge hinzusetzen, wodurch eine Verbindung von Schwefelcalcium mit Kalkerde und Schwefeleisen, welche in Wasser unlöslich sind, und Chlorbarium, welches in Wasser löslich ist, gebildet werden.

Das Chlorbarium ist bei 16° in 2,3, bei 100° in 1,4 Theilen Wasser und in 400 Theilen wasserfreiem Alkohol löslich; in concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, so dafs durch Zusatz von Salzsäure zu einer wässerigen Lösung das Chlorbarium krystallinisch herausfällt. Es schmeckt unangenehm bittersalzig und schmilzt bei der Rothglühhitze.

6. Strontium.

Strontium.

134. Das Strontium wird wie das Barium dargestellt und ist ihm sehr ähnlich; es hat seinen Namen von seinem Oxyde, der Strontianerde, und diese den ihrigen vom *Strontianit*, der kohlensauren Strontianerde enthalten, welche man zuerst bei Strontian in England gefunden hat.

Die Strontianverbindungen sind so unbedeutend von von den Bariumverbindungen verschieden, dafs ich nur sehr wenig davon anführen werde; jeder Bariumverbindung entspricht eine Strontiumverbindung.

Strontianerde, $\dot{S}r$.

135. Strontianerde. Sie kommt, mit Kohlensäure und häufiger mit Schwefelsäure verbunden, in der Natur vor. Aus der schwefelsauren Verbindung, welche (als *Coele-*

stin von Dornburg bei Jena) im Handel vorkommt, gewinnt man die Strontianerde, das Schwefelstrontium und die Verbindungen der Strontianerde genau wie die Verbindungen des Bariums. Sie enthält 15,45 p. C. Sauerstoff; ihre Zusammensetzung hat man auf dieselbe Weise ermittelt wie die des Kali's.

Strontianerdehydrat, $\dot{Sr}+9\dot{\bar{H}}$.

136. Strontianerdehydrat ist in 50 Th. kaltem, 2,4 Th. kochendem Wasser löslich; aus der heifsen concentrirten Auflösung krystallisirt es beim Erkalten in bestimmbaren Krystallen, $\dot{Sr}+9\dot{\bar{H}}$. Sonst verhält es sich wie das Baryterdehydrat.

Strontiumsuperoxyd erhält man, wenn man eine verdünnte Auflösung von oxydirtem Wasser zu einer verdünnten Auflösung von Strontianerde hinzusetzt.

Salpetersaure Strontianerde, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{N}}+5\dot{\bar{H}}$.

137. Salpetersaure Strontianerde erhält man bei der gewöhnlichen Temperatur aus einer gesättigten Auflösung wasserfrei in Octaëdern, und bei einer niedrigen Temperatur wasserhaltig in einer anderen Form, in grofsen Krystallen, $\dot{Sr}\ddot{\ddot{N}}+5\dot{\bar{H}}$.

Kohlensaure Strontianerde giebt ihre Kohlensäure ab, ohne vorher zu schmelzen.

Schwefelsaure Strontianerde ist sehr wenig in Wasser löslich; eine Gypsauflösung wird durch ein Strontianerdesalz gefällt.

Chlorstrontium, $Sr\bar{Cl}+6\dot{\bar{H}}$.

138. Chlorstrontium ist sehr leicht in Wasser löslich; aus der heifsen concentrirten Auflösung erhält man es, mit Wasser verbunden, in Krystallen, $Sr\bar{Cl}+6\dot{\bar{H}}$, welche in feuchter Luft zerfliefsen. Es ist in 19 Theilen kochenden wassefreien Alkohols löslich, in welchem Chlorbarium fast ganz unlöslich ist. Diese Eigenschaft benutzt man, um Baryterde und Strontianerde von einander zu trennen.

Anwendung der Strontiumverbindungen.

Die Strontianerdesalze und Strontiumverbindungen färben die Flamme brennender Körper schön roth, z. B. die Alkoholflamme. Ein intensiv rothes Licht erhält man, wenn man ein Gewenge von 40 Th. salpetersaurer

Strontianerde, 25 Th. chlorsaurem Kali und 15 Th. Schwefel nafs zusammenreibt, trocknet und es mit einem Pulver mengt, welches man durch Zusammenreiben von 54 Th. Schwefelantimon, 1½ Th. Kohle erhalten hat und das Gemenge, nachdem man es mit Alkohol angefeuchtet, abbrennt. Ein schönes grünes Licht erhält man, wenn man statt 15 Th. Schwefel 7½ Th. nimmt, statt salpetersaurer Strontianerde salpetersaure Baryterde und statt 5 Th. Schwefelantimon 4 Th., die Verhältnisse der übrigen Bestandtheile aber eben so beibehält.

7. Calcium.

Calcium.

139. Das Calcium wird wie das Barium dargestellt; es hat die Farbe des Silbers, und oxydirt sich an der Luft rasch zu Kalkerde. Versucht man das Calcium wie das Magnesium aus der Chlorverbindung mit Kalium auszuscheiden, so findet die Ausscheidung nur unvollständig Statt.

Das Calcium erhält man in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff verbunden, zu Calciumoxyd, $\dot{C}a$, und Calciumsuperoxyd. Das Calciumoxyd enthält 28,42 p. C. Sauerstoff; die Zusammensetzung desselben ist durch Glühen des kohlensauren Kalks und Verbinden der erhaltenen Kalkerde mit Schwefelsäure bestimmt worden.

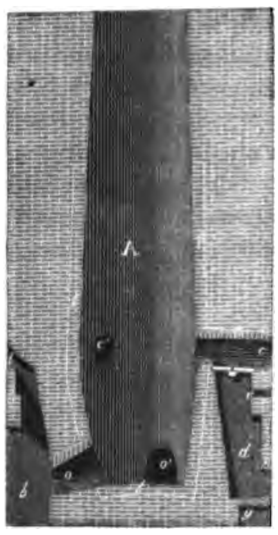
Darstellung der Kalkerde.

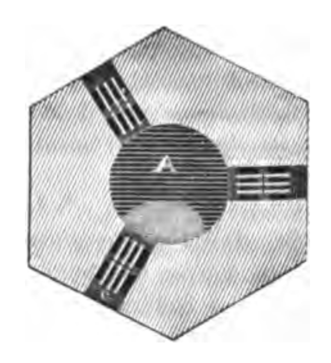
140. Die Kalkerde erhält man, wenn man kohlensaure Kalkerde der Rothglühhitze aussetzt, wobei die Kohlensäure entweicht; über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge findet diese Zerlegung mit geringeren Mengen schon vollständig Statt. Der gebrannte Kalk behält die Form der angewandten Kalkstücke bei, nimmt aber einen etwas kleinern Raum ein. Er wird zu technischen Zwecken, insbesondere zum Mörtel, in grofser Menge dargestellt. Die gröfsten Anlagen dieser Art finden sich in der Nähe von Berlin bei Rüdersdorf, wo ein Gebirge von Muschelkalkstein aus dem Sande hervorragt, und von wo aus die Hauptstadt und die umliegende Gegend mit Kalkstein und Kalk versorgt werden. Der innere

Brennen des

Kalks bei Rüdersdorf.

Raum des Ofens *A*, in welchem der Kalk gebrannt wird, hat eine Höhe von 32½ Fufs, nach welchem Maafsstabe sich die übrigen Dimensionen an der Zeichnung leicht bestimmen lassen.





Wenn man die Operation beginnt, so legt man unten in den Ofen zuerst Holz, und füllt ihn mit Kalkstein bis zur Oeffnung *c*. Das Holz entzündet man, und der Ofen ist dann, wenn es verbrannt ist, so stark erwärmt, dafs ein guter Zug Statt findet; darauf füllt man den Ofen ganz mit Kalkstein, verschliefst die Räume *b*, welche mit Thüren versehen sind, und legt auf die drei Roste in dem Kanal *c* Feuer. Die Heitzung geschieht alsdann nur mit Torf, und der Rost bekommt seinen Hauptzug durch den Kanal *e*. Der untere Raum *d* wird mit einer Thür verschlossen, welche geöffnet wird, wenn man die Asche herausnehmen will. Der Kanal *c* ist gleichfalls mit einer Thür verschlossen, welche beim Aufwerfen von neuem Torf geöffnet wird. Von den drei Kanälen *c*, welche in gleichen Abständen und in gleicher Höhe im Ofen angebracht sind, findet also die Heitzung des Kalksteins im Ofen Statt, der bis oben hinauf damit gefüllt wird, so dafs fortwährend noch Kalkstein oben frei aufgehäuft liegt. Durch den heifsen Luftzug,

welcher durch den glühenden Kalkstein geht, wird ein doppelter Zweck erreicht. Der Kalkstein wird so stark erhitzt, dafs die Kohlensäure ausgeschieden wird; diese wird durch den heifsen Luftzug weggeführt, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird, indem die Luft, womit sie sich mengt, der chemischen Verwandtschaftskraft, durch welche sie gebunden ist, entgegen wirkt, da eine Gasart stets leichter aus einer Verbindung entweicht, wenn sie sich mit einer andern Gasart mengen kann. Viele wasserhaltige fatescirende Salze verlieren in mit Wasserdampf gesättigter Luft kein Wasser; dagegen findet dieses in trockner Luft sehr rasch Statt. Wasserdämpfe durch die Kalkmasse zu leiten, wodurch man nur denselben Zweck erreichen kann, würde überflüssig und unnütz sein. Alle 12 Stunden wird durch die drei Oeffnungen *o* der fertige Kalk herausgenommen. Damit dem Arbeiter, welcher in dem Raume *b* steht, die Hitze nicht zu beschwerlich falle, so ist dafür ein Abzugkanal *l* angebracht; die Räume *l* und *b* sind mit Thüren verschlossen. Um den Ofen herum gehen Gallerien, so dafs der Arbeiter leicht zu der Feuerung *c* und andern Stellen kommen kann. Manchmal stehen die Oefen frei, manchmal sind sie auch mit einer Seite an eine Anhöhe gelehnt. Der Kalkstein wird gewöhnlich auf einer schwach ansteigenden Vorrichtung auf den Ofen hinaufgekarrt. Das Brennen des Kalksteins kann, wie man aus dieser Beschreibung ersieht, so lange, als der Ofen hält, fortgesetzt werden, so dafs der Ofen nie erkaltet, wodurch man bedeutend an Brennmaterial erspart. Aehnliche Oefen kann man mit Vortheil allenthalben anwenden, wo man Erze oder andere Substanzen von Kohlensäure und Wasser befreien will; ich werde sie bei verschiedenen metallurgischen Processen erwähnen.

Darstellung von reiner Kalkerde.

141. Da der gewöhnliche Kalkstein theils in dünnen Schichten, theils durch die ganze Masse hindurch mit Thon gemengt vorkommt, so ist der gewöhnliche gebrannte Kalk keine reine Kalkerde; er enthält Kiesel-

säure, Thonerde, etwas Eisenoxyd, Magnesia u. s. w. Zu chemischen Operationen erhält man die Kalkerde rein, wenn man reinen kohlensauren Kalk, z. B. Marmor, welchen man als Abfall in den Bildhauerwerkstätten erhält, brennen läfst. Man giebt am besten gröfsere Stücke dem Kalkbrenner, welcher sie an eine Stelle im Ofen hinlegt, wo er sie, wenn sie fertig gebrannt sind, wieder wegnehmen kann, und erhält sie alsdann in derselben Form wieder zurück. Löst sich die Kalkerde ohne Aufbrausen in Salpetersäure auf, so ist sie frei von Kohlensäure.

Eigenschaften derselben.

Die Kalkerde ist weifs und hat ein specifisches Gewicht von 2,3. Sie hat einen ätzenden Geschmack und kann nur im Sauerstoffgebläse zum Zusammensintern gebracht werden. Die Kalkerde ist eine starke Basis; durch Kali und Natron, welche ihre Salze zersetzen, aber nicht durch Ammoniak, wird sie ausgeschieden.

Löschen des Kalks.

Mit Wasser übergossen, verbindet sie sich damit (das Löschen des Kalks), unter Entwickelung von Wärme, durch welche ein Theil des zugesetzten Wassers in Dampf verwandelt wird. Nimmt man auf 2 Theile Kalkerde etwa 1 Theil Wasser, so steigt die Temperatur so hoch, dafs Schwefel, Schiefspulver und Holz dadurch entzündet werden können. Der Kalk quillt beim Löschen auf.

Kalkerdehydrat.

Das Kalkerdehydrat ist ein weifses, lockeres Pulver, welches, geglüht, sein Wasser wieder abgiebt. Die milchichte Flüssigkeit, welche man erhält, wenn man Kalkerdehydrat mit vielem Wasser anreibt, nennt man

Kalkmilch.

Kalkmilch. Die Kalkerde ist bei 0° in 656 bei 100° in 1280 Th. Wassers löslich; ihre Löslichkeit nimmt bei zunehmender Temperatur ab; aus einer bei 0° gesättigten Auflösung scheidet sich beim Erhitzen Kalkerdehydrat krystallinisch ab. Eine klare Auflösung, welche man Kalkwasser nennt, erhält man, wenn man gelöschten Kalk mit 20 bis 30 Theilen Wasser in einem verschlossenen Gefäfse schüttelt, und die Flüssigkeit so lange stehen läfst, bis sie klar geworden ist. Wenn man sie der Luft aussetzt, so zieht sie rasch Kohlensäure an,

und bedeckt sich mit einer Haut von kohlensaurer Kalkerde. Dampft man sie unter der Luftpumpe oder in einer Retorte ab, so erhält man das Kalkerdehydrat in Krystallen. Das Kalkerdehydrat, $\dot{C}a\dot{\dot{H}}$, enthält $24\frac{1}{4}$ p. C. Wasser.

Zerfallener, 142. Wird der gebrannte Kalk der Luft ausgesetzt, so zieht er Wasser und Kohlensäure an, zerfällt, löscht sich aber alsdann nicht mehr. Es bildet sich dabei eine Verbindung von kohlensaurer Kalkerde mit Kalkerdehydrat, $\dot{C}a\ddot{C}+\dot{C}a\dot{\dot{H}}$. Zuweilen erhält man gebrannten Kalk, welcher sich nicht löscht; man nennt ihn todtgebrannt. Dieses rührt davon her, dafs dem Kalkstein zu viel Thon beigemengt war. Die Kieselsäure und Thonerde des Thons verbinden sich mit der Kalkerde chemisch. Zuweilen findet man schöne Krystalle von Idocras darin, welcher ein Doppelsalz von kieselsaurer Thonerde und kieselsaurer Kalkerde ist.

todtgebrannter Kalk.

Der Mörtel. 143. Die Hauptanwendung der Kalkerde ist zum Mörtel; er verhält sich bei der Verbindung der Steine auf ähnliche Weise, wie der Leim bei der Verbindung zweier Holzstücke, welche dadurch so innig wird, dafs, wenn man sie zu trennen sucht, das Holz eher in Stücke gerissen wird, als dafs es vom Leim losläfst. Wird nämlich gelöschter Kalk mit Wasser zu einem Brei angerührt, so gesteht dieser nach einiger Zeit zu einer festen Masse, und läfst man diese trocknen, so verliert sie das Wasser, bis das Hydrat zurückbleibt, indem sie in Stücke zerreifst; drückt man den Brei aber zwischen Steine, so dafs das Wasser hauptsächlich durch den porösen Stein entweicht, welcher fortdauernd auf den Kalkbrei drückt, so wird dieser beim Austrocknen hart, wie Kalkstein. Da das Kalkerdehydrat eine stärkere Anziehung zum Sande hat, als zu sich selbst, so mengt man den Kalkbrei auf's Innigste mit Sand; auf 1 Theil steifen, gelöschten Kalk, welchen man von $\frac{3}{7}$ gebranntem Kalk erhält, kann man, dem Maafse nach, 2 Theile grö-

beren oder 3 Theile feineren Sand nehmen. Mit diesem Brei bestreicht man vermittelst der Mauerkelle den mit Wasser getränkten Stein, und drückt den gleichfalls benetzten Stein, welcher damit verbunden werden soll, fest auf, so dafs der überschüssige Kalkbrei herausgeprefst wird, und nur eine dünne Verbindungsschicht zurückbleibt, welche zugleich die Fugen, die sich zwischen den Steinen finden, ausfüllt; der Sandzusatz dient also als Bindemittel, zugleich aber auch findet beim späteren Austrocknen nur ein höchst unbedeutendes Zusammenziehen Statt, da die Kalkmasse zwischen den Steinen, des grofsen Sandzusatzes wegen, nur gering ist. Chemisch wirkt der Kalk nicht auf den Sand; man wendet daher statt Sand auch Bruchstücke von anderen Steinarten an, z. B. Kalkstein von der Feinheit des Sandes.

Wie sich der Mörtel verändert.

Der Mörtel verliert nach und nach so viel Wasser, dafs das Hydrat zurückbleibt, und dieses zieht so langsam Kohlensäure an, dafs nach mehreren Jahrhunderten der Mörtel in der Mitte einer Mauer noch kaustisch war. Es scheint sich zuerst eine Verbindung von Kalkerdehydrat und kohlensaurer Kalkerde zu bilden, welche zuletzt vollständig in kohlensaure Kalkerde übergeht. Durch diesen Procefs wird durch den Mörtel eine so innige Vereinigung hervorgebracht, dafs, wenn man zwei Steine von einander zu trennen sucht, die Steinmasse eher entzwei geht, als dafs der Mörtel losläfst; daher ist er an Steinen bei sehr alten Gebäuden, z. B. von alten Burgen, sehr fest. Der Mörtel, welcher früher angewandt wurde, ist jedenfalls nicht besser als der jetzige.

Magerer Kalk.

144. Der gebrannte Kalk darf höchstens 10 p. C. fremde Bestandtheile enthalten, um beim Anrühren mit Wasser noch einen zähen Brei bilden zu können. Hat man zum Brennen Magnesiakalkstein (*Dolomit*), oder einen Kalkstein, welcher viel Magnesiakalkstein enthält, so dafs der Magnesiagehalt im Kalk auf 20 bis 25 p. C. steigt, angewandt, so zerfällt der Kalk beim Löschen, indem die beigemengte Magnesia verhindert, dafs der Kalk einen

zähen Brei bildet; einen solchen Kalk nennt man mager, den anderen fett.

Hydraulischer Mörtel.

145. Bei Bauwerken, welche der Einwirkung des Wassers ausgesetzt sind, wendet man den hydraulischen Mörtel an, dessen Wirksamkeit auf einem chemischen Processe beruht. Eisenoxyd oder Manganoxyd entzieht dem Kalkwasser keine merkliche Menge Kalkerde, Thonerde eine kleine Menge, gallertartige Kieselsäure viel mehr, am meisten der Thon.

Verhalten des Kalkerdehydrats

Mengt man ferner getrocknete, auf nassem Wege ausgeschiedene Kieselerde mit Kalkerdehydrat und etwas Wasser, und zerlegt das Gemenge, nachdem man es eine Zeit lang hat liegen lassen, mit Säuren, so scheidet sich ein Theil Kieselsäure als Gallerte aus, welches beweist, dafs diese sich mit der Kalkerde verbunden hatte. Mengt man sehr fein geriebenen Leucit oder Feldspath, welche aus Kieselsäure, Thonerde und Kali bestehen, oder andere kieselsaure Salze, welche Kali und Natron enthalten, sehr innig mit Kalkerdehydrat und etwas Wasser, so scheidet sich, wenn man das Gemenge lange liegen läfst, der gröfste Theil des Alkali's ab, indem die Masse steif wird. Nimmt man, statt dieser Fossilien, Thon, in welchem, da er auf nassem Wege entstanden ist, die Kieselsäure durch eine geringe Verwandtschaft gebunden ist, so wird die Verbindung mit der Kalkerde noch leichter vor sich gehen. Mengt man den Thon mit kohlensaurer Kalkerde und glüht das Gemenge, so erhält man eine Verbindung, welcher man, wenn man selbst einen grofsen Ueberschufs von Kalkerde angewandt hat, mit Wasser nur so viel davon entziehen kann, bis einfach-kieselsaure Kalkerde, $\dot{Ca}\ddot{Si}$, zurückbleibt. Rührt man diese Verbindung mit Wasser zum Teig an, so wird Wasser aufgenommen, und die Masse erhärtet. Hieraus würde folgen, dafs die Verbindung, welche unter Wasser fest wird, aus Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde und chemisch gebundenem Wasser bestehe; eine Ver-

zu kieselsauren Verbindungen.

Thon und Kalkerde, zusammen erhitzt, erhärten mit Wasser.

bindung, welche von einigen Mineralien nur durch das relative Verhältnifs der Bestandtheile verschieden ist. Je inniger der Kalk und der Thon mit einander gemengt sind, um so rascher mufs diese Verbindung sich bilden. Lägen die Atome neben einander, so würde die Verbindung augenblicklich Statt finden; da dieses jedoch nicht der Fall ist, so findet die Verbindung nur an den Berührungspunkten Statt, die entfernt liegenden Kalktheile werden sich in Wasser auflösen, und so wird, indem der Thon stets die aufgelöste Kalkerde aufnimmt, diese Verbindung sich nach und nach bilden, so wie Chlorbarium und Gyps, mit etwas Wasser besprengt, sich sehr bald in schwefelsaure Baryterde und Chlorcalcium zerlegen. Der Thon, welchen man anwendet, mufs, damit er sehr porös wird, gebrannt werden.

Hydraulischer Mörtel aus Trafs,

146. Es ist also unbestreitbar, dafs zwischen der Kalkerde und Kieselsäure auf nassem Wege eine chemische Verbindung Statt findet. Mengt man sehr fein gemahlenen Trafs (so nennt man eine hauptsächlich aus Bimsstein bestehende Masse, welche, als die rheinischen Vulkane in Thätigkeit waren, ausgeworfen und in die benachbarten Thäler, insbesondere in das Brohlthal, durch Wasser heruntergeschlämmt und abgesetzt wurde) oder pulverisirte Puzzuolane (eine ähnliche Substanz, welche in der Nähe von Puzzuolo bei Neapel vorkommt) — beide bestehen aus Kieselsäure und Thonerde — mit Kalkerdehydrat, so erhärtet dieses Gemenge unter Wasser.

oder Puzzuolane,

Man nimmt 2 Theile Puzzuolane oder Trafs, 1 Theil Kalk und 1 Theil Sand zu diesem hydraulischen Mörtel, welcher insbesondere in Italien und Holland gebraucht wird, und der älteste ist. Die anderen bereitet man, indem man ein Gemenge von kohlensaurem Kalk und Thon erhitzt, bis die Kohlensäure fortgegangen ist, wobei man sich hüten mufs, dafs keine Schmelzung Statt findet. Dieses Gemenge kann man künstlich bereiten, wenn man 4 Theile Kreide oder Kalkstein und 1 Theil Thon, dem Maafse

nach, mit einander auf's Innigste mengt, indem man sie mit Wasser anfeuchtet und unter perpendiculären Mühlsteinen sehr fein mahlt; man formt nachher aus der Masse Backsteine und brennt diese.

Ein inniges Gemenge von kohlensaurer Kalkerde und Thon kommt jedoch so häufig in der Natur vor, daſs man nur an wenigen Orten gezwungen ist, diese künstliche Bereitung vorzunehmen; dieses Gemenge ist unter dem Namen Mergel bekannt. Ein Mergel, welcher 13 bis 19 p. C. Thon enthält, giebt einen guten hydraulischen Mörtel, und ist dem Thon ein Ueberschuſs von Kieselsäure beigemengt, welche sich in Kali auflöst, die also nicht Quarzpulver ist sondern aus einer wässerigen Auflösung sich ausgeschieden hat, so erhöht dieses seine guten Eigenschaften.

147. Der Magnesiakalkstein verdient, nach Versuchen im Kleinen, den Vorzug vor dem kohlensauren Kalk. Auſserdem muſs der Mergel ein inniges Gemenge von Thon und kohlensaurer Kalkerde sein, und der Thon darf nicht schichtenweise im Kalkstein vorkommen. Den besten hydraulischen Kalk gewinnt man aus einem thonhaltigen Kalkstein, welcher als Concrement in den Thonlagern der Juraformation und der untersten Tertiärbildung vorkommt, und der in isolirten Blöcken, indem der Thon nämlich weggespült ist, sich an verschiedenen Orten, insbesondere in England, z. B. an den Ufern und im Bette der Themse, findet. In diesen Concrementen, die sich sehr langsam durch gleichzeitigen Absatz von Thon und kohlensaurer Kalkerde gebildet haben, ist das Gemenge durchaus gleichförmig. Wenn der Stein gebrannt ist, wird er gemahlen und gesiebt; mit Wasser zum dicken Brei angerührt, erhärtet er eben so schnell, wie der Gyps; sind darin gleiche Theile Thon und Kalk enthalten, so erhärtet er in einer Minute, also zu schnell für den gewöhnlichen Gebrauch. Er wird fester, je länger er unter Wasser liegt, und zuletzt so hart wie Kalkstein. Pfeiler und Mauern, aus solchem Mörtel und Thonschieferstück-

oder geglühtem thonhaltigen Kalkstein.

chen aufgeführt, sind so hart geworden, dafs sie nur durch Schiefspulver gesprengt werden konnten. Man versetzt ihn mit Sand, wenn man ihn statt des gewöhnlichen Mörtels, oder zum Bewerfen und Abputzen der Häuser anwenden will.

Auf die Anwendung der Kalkerde zum Dünger und zu andern Zwecken werde ich später zurückkommen.

Calciumsuperoxyd.

148. Das **Calciumsuperoxyd** erhält man in krystallinischen Blättchen, wenn man zu einer Auflösung von Kalkerde eine verdünnte Auflösung von oxydirtem Wasser setzt; es zersetzt sich sehr leicht.

Schwefelsaure Kalkerde, Gyps. $\dot{C}a\dddot{S}+2\dot{H}$. Vorkommen.

149. **Schwefelsaure Kalkerde.** Die schwefelsaure Kalkerde kommt gewöhnlich mit Wasser verbunden in der Natur vor, als Gyps ($\dot{C}a\dddot{S}+2\dot{H}$). Ich werde späterhin in der Geschichte der chemischen Veränderungen der Erdoberfläche anführen, dafs Gypsablagerungen in der Regel zur Zeit der ruhigen und langsamen Bildung von Wasserabsätzen Statt gefunden haben, nämlich am Ende der Bildung des Uebergangsgebirges, in der Sandstein-, Muschelkalkstein- und besonders in der Keuperformation, zur Zeit der tertiären Bildung als Absatz von Flufswasser in Busen und Becken. Diese Bildungen sind von der Löslichkeit des Gypses in Wasser, wovon 1 Theil ungefähr 400 Theile erfordert, abhängig gewesen. Wir finden aus diesem Grunde im Gypsgebirge grofse, durch Wasser ausgewaschene Höhlen, und sehr häufig neuere Gypsabsätze in später entstandenen Spalten. Zuweilen kommt der schwefelsaure Kalk mitten in dem, unbezweifelt aus Wasser abgesetzten, Gypsgebirge wasserfrei als *Anhydrit* vor; wie er sich gebildet haben kann, ist noch nicht ermittelt. Der Anhydrit hat ein spec. Gewicht von 2,9. Bei einer starken Rothglühhitze schmilzt der schwefelsaure Kalk, und man erhält ihn alsdann in derselben Krystallform, welche man beim Anhydrit beobachtet hat. Bei 121° in verschlossenen Gefäfsen, z. B. in einem Dampfkessel, erhält man Krystalle, $2\dot{C}a\dddot{S}+\dot{H}$, welche nur 6,4 p. C. Wasser enthalten und ein spec. Gewicht von 2,76 haben.

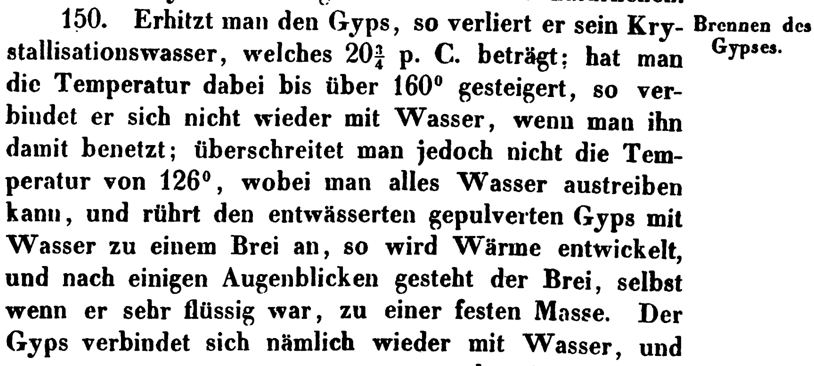
Anhydrit.

Eigenschaften.

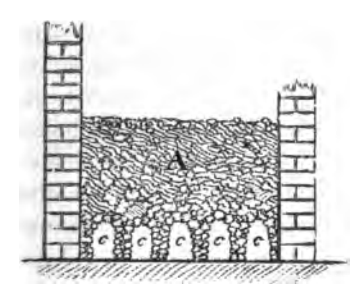
Der Gyps kommt zuweilen in der Natur in schönen Krystallen und in grofsen krystallinischen Massen vor, zuweilen in kleinen, mit einander verbundenen Krystallen (körniger Gyps, *Alabaster*); er hat ein spec. Gewicht von 2,4. Rein ist er vollkommen farblos und durchsichtig; aus der wässerigen Auflösung sondert er sich beim Verdampfen derselben manchmal in bestimmbaren Krystallen aus. Am schönsten erhält man ihn, wenn er sich beim Gradiren langsam an die Dornen absetzt. Die Form, Spaltungsrichtungen und andere Eigenschaften dieser Krystalle sind ganz wie die der natürlichen.

Alabaster.

Brennen des Gypses.



150. Erhitzt man den Gyps, so verliert er sein Krystallisationswasser, welches $20\frac{3}{4}$ p. C. beträgt; hat man die Temperatur dabei bis über 160° gesteigert, so verbindet er sich nicht wieder mit Wasser, wenn man ihn damit benetzt; überschreitet man jedoch nicht die Temperatur von 126°, wobei man alles Wasser austreiben kann, und rührt den entwässerten gepulverten Gyps mit Wasser zu einem Brei an, so wird Wärme entwickelt, und nach einigen Augenblicken gesteht der Brei, selbst wenn er sehr flüssig war, zu einer festen Masse. Der Gyps verbindet sich nämlich wieder mit Wasser, und es entsteht ein Haufwerk von Krystallen, welches, da es porös ist, das überschüssig zugesetzte Wasser mechanisch einschliefst. Der Gyps ist durch diese Eigenschaft zum Bauen, Abformen u. s. w. sehr wichtig geworden. Im Grofsen entwässert man ihn in



vierkantigen Räumen, welche zu beiden Seiten und hinten eine Mauer haben; sie sind 9 Fufs hoch, 18 Fufs lang, 9 Fufs breit, und oben mit einem Dache versehen. Der Gyps wird in diesen Räumen so aufgehäuft, dafs er am Boden kleine Gewölbe *c* bildet, auf die man den

übrigen Gyps schüttet; in diese Gewölbe wirft man das Brennmaterial, wozu man gewöhnlich Substanzen nimmt, welche eine grofse Flamme geben, z. B. Reiser. Die Flamme durchdringt die ganze Masse und treibt das Wasser aus. Das Feuern mufs langsam und mit Vorsicht geschehen, damit nicht die untern Stücke zu stark erhitzt werden, während die obern ihr Wasser noch nicht verloren haben.

Anwendung des Gypses

151. Der gebrannte Gyps, welchen zum Bauen, insbesondere im Innern der Zimmer, verwendet wird neben dem Ofen vom Brenner zerkleinert, von dem Gypsarbeiter nachher noch feiner zerstofsen und zum Theil gesiebt. Der gröbere wird zuerst, und über diesen der feinere aufgetragen. Man setzt mehr oder weniger Wasser hinzu, je nachdem man kürzerer oder längerer Zeit zum Auftragen bedarf.

zum künstlichen Marmor,

Zum künstlichen Marmor, *Stucco,* welchen man sehr häufig zur Verzierung der Wände, Säulen u. s. w. benutzt, und der wie der natürliche aussieht, auch eine sehr schöne Politur annimmt, wendet man ausgesuchte reine und bis zu der Gröfse eines Taubeneies zerkleinerte Gypsstücke an, welche man in einem geheitzten Backofen so lange liegen läfst, bis nur noch eine kleine Spur unzersetzt geblieben ist, so dafs man also sicher ist, dafs die Temperatur nicht zu hoch gesteigert ist. Er wird, wenn er erkaltet ist, sogleich pulverisirt und gesiebt. Das feine Pulver wird mit einer Auflösung von Hausenblase angerührt; man macht diese so concentrirt, und nimmt davon so viel, dafs es einer halben Stunde zum Festwerden des Gypses bedarf. Will man gefärbten Marmor machen, so rührt man den Gyps mit Farben an, oder gebänderten, so macht man aus dem gefärbten Gyps Kuchen, welche man übereinander legt und durchschneidet. Die Platten breitet man alsdann über die Gegenstände aus, welche man damit überziehen will. Ist der Gyps gut erhärtet, so macht man zuerst die Oberfläche, welche man mit einem nassen Schwamm anfeuchtet, mit grobem und nachher mit einem feineren

Bimsstein eben. Auf die Oberfläche des trockenen Gypses verbreitet man darauf eine klarere Brühe von Gyps und einer stärkeren Leimlösung als vorher, und reibt sie mit den Händen ein; ist der Gyps ganz trocken, so polirt man ihn mit sehr feinem Tripel vermittelst eines Ballens von feiner Leinwand, fährt dann mit einer in Olivenöl getränkten Bürste über die ganze Oberfläche, und wiederholt, wenn sie trocken geworden ist, das Poliren mit Tripel und Ueberziehen mit Olivenöl noch einmal. Die Wände und Säulen im Museum zu Berlin zum Beispiel sind mit solchem Gyps bekleidet.

Die Verfertigung von Gypsabgüssen ist nach der Form der Gegenstände mehr oder weniger schwierig, am leichtesten bei offenen eintheiligen Formen, z. B. bei einer Münze; sehr schwierig bei einer Büste. Um die Münze legt man einen Papierstreifen, dessen äufseres Ende man festklebt. Zuerst rührt man ein wenig Gyps mit einem Ueberschufs von Wasser an, und trägt den Brei mit einem Haarpinsel auf, um jede Blase zu vermeiden; dann giefst man sogleich Gyps darauf, zu welchem man nur die zum baldigen Erhärten nöthige Menge Wasser hinzusetzt. Wenn der Gyps erhärtet ist, nimmt man ihn ab und läfst ihn trocknen; den vertieften Abgufs benutzt man, um erhabene zu erhalten. Man überpinselt ihn mit einer concentrirten Auflösung von Seife, wozu man Oel setzt, und verfährt wie beim ersten Abgufs. Um eine Büste abzugiefsen, umgiebt man einen Theil derselben mit einem Rande von Thon und giefst, wie vorher, in den gebildeten Raum Gyps; wenn er erhärtet ist, nimmt man den Thonrand fort und bildet neben der abgegossenen Stelle wieder mit einem Thonrand einen Raum, welchen man vollgiefst, und fährt so fort, bis man die ganze Büste abgegossen hat. Die Kanten der Stücke, welche man so erhält, werden abgeschrägt, so dafs sie, wie die Steine in einem Gewölbe, zusammenpassen und die Büste umgeben. Um diesen Mantel von den Abgüssen, welche man damit machen will, abheben und wieder zusammensetzen zu können,

zum Abgufs

von Münzen,

von Büsten

befestigt man die einzelnen Stücke in eine aus drei Theilen bestehende Schaalenform, welche man über die äufsere Oberfläche derselben abgegossen hat. Die drei Theile setzt man zusammen, giefst von unten in die Form zuerst etwas dünnen Gypsbrei hinein, und bewirkt durch Schwenken und Drehen der Form, dafs die innere Oberfläche sich mit einer dünnen Schicht Gyps überzieht; noch ehe diese ganz fest geworden ist, giefst man dickeren Gypsbrei hinein, welchen man auf dieselbe Weise darin verbreitet, und wenn er fest geworden ist, so hebt man jeden einzelnen der drei Theile ab. Man erhält auf diese Weise einen hohlen Abgufs.

Kohlensaure Kalkerde, $Ca\ddot{C}$.

152. Kohlensaure Kalkerde. Sie gehört zu den verbreitetsten Substanzen der Erdoberfläche, so dafs sie als Kalkstein die Hauptgebirgsmasse mancher Länder ausmacht. Je nachdem die Gebirge sich gebildet, kann der kohlensaure Kalk ein verschiedenes äufseres Ansehen haben. Hat er gröfsere Krystalle bilden können, so kommt er in zwei Formen vor, als Kalkspath, oder als Arragonit; der *Arragonit* ist bei weitem die seltenere Form. Man erkennt ihn leicht daran, dafs, wenn er erhitzt wird, er sich blumenkohlartig ausbreitet und zum Pulver zerfällt, ohne an Gewicht zu verlieren; es wird nämlich bei der erhöhten Temperatur die Anziehung zwischen den einzelnen Theilen, wodurch die Krystallform des Kalkspaths gebildet wird, überwiegend über die, wodurch die des Arragonits gebildet wird, so dafs man in dem zerfallenen Arragonit zuweilen die Rhomboëder des Kalkspaths erkennen kann. Der *Kalkspath* zeigt stets drei Spaltungsrichtungen, vermöge welcher man ein Rhomboëder herausschlagen kann. Er ist farblos; gute Krystalle sind durchsichtig.

Vorkommen: Arragonit. Kalkspath.

Marmor.

Der Marmor besteht aus einer Anhäufung kleiner erkennbarer Kalkspathkrystalle; er ist entweder geschmolzen gewesen, wie im Urgebirge, oder in Wasser aufgelöst, wie im Uebergangsgebirge. Man erhält den kohlensauren Kalk in recht schönen Krystallen, wenn

das Wasser des Bodens, welches Kohlensäure aufgenommen hat, durch Gewölbe dringt und den Mörtel auflöst; so bemerkt man z. B. im Heidelberger Schlofs solche Bildungen. Auf diese Weise bildet sich in den Höhlen noch fortdauernd Tropfstein, aus welchem sich schöne Rhomboëder herausspalten lassen. Die feste Hülle mancher Thiere von niederer organischer Ausbildung, die Austernschaalen, Muschelschaalen u. s. w., bestehen aus kohlensaurer Kalkerde, und die Krebssteine bestehen gröfstentheils daraus; auch die Knochen der Thiere von höherer organischer Ausbildung enthalten zum Theil kohlensaure Kalkerde. Die Knochen der Menschen enthalten auf 4 Theile phosphorsaure Kalkerde 1 Theil kohlensaure.

Kalkstein.

Der Kalkstein des Uebergangs- und Flötzgebirges, wie der tertiären Formationen, besteht gröfstentheils aus Thierüberresten, welche durch kohlensaure Kalkerde, die in kohlensäurehaltigem Wasser aufgelöst war und sich krystallinisch ausgesondert hat, zusammen verbunden sind. War ein solcher Kalkstein eine Zeit lang der Einwirkung eines kohlensäurehaltigen Wassers ausgesetzt, so löst sich das Bindemittel zuerst auf, und man erkennt alsdann deutlich die Thierüberreste; diese sind in der Kreide gröfstentheils nur mit dem Mikroskope zu entdecken.

Eigenschaften: die kohlensaure Kalkerde schmilzt, löst sich in kohlensaurem Wasser auf, setzt sich

153. Wird kohlensaure Kalkerde so erhitzt, dafs die Kohlensäure leicht entweichen kann oder fortgeführt wird, so zersetzt sie sich; findet dieses nicht Statt, so schmilzt sie, so dafs die Temperaturen, bei welchen sie schmilzt und sich zersetzt, sehr nahe liegen. In Wasser ist die kohlensaure Kalkerde als unlöslich anzusehen; in Kohlensäure löst sie sich auf, und da unsre Quellen fast ohne Ausnahme Kohlensäure enthalten, so enthalten sie, wenn sie irgendwo mit kohlensaurer Kalkerde in Berührung kommen, diese aufgelöst. Wenn die Kohlensäure entweicht, so setzt sich die kohlensaure Kalkerde ab, welches schon Statt findet,

wieder daraus ab, wenn dieses Quellwasser mit der Luft in Berührung kommt, und bei einigen Quellen so stark der Fall ist, dafs Gegenstände, welche man von dem Quellwasser bespritzen läfst, sehr bald mit einer Kruste von kohlensaurer Kalkerde überzogen werden. Eine Quelle in Clermont benutzt man, um auf diese Weise Körbe mit Früchten, Thiere u. s. w. mit Stein zu überziehen; eben dieses findet mit dem Wasserfall bei Terni Statt. Solche Bäche haben ganz neue Bildungen von Kalkstein, welche man Kalktuff nennt und die noch jetzt fortdauern, veranlafst, wie dieses z. B. im Leinethal bei Göttingen an mehreren Stellen der Fall ist. Kocht man ein solches Brunnenwasser, so setzt sich an den Boden der Gefäfse der kohlensaure Kalk als Kruste ab. Bei gröfseren Apparaten, bei Dampfkesseln z. B., ist ein solcher Absatz schädlich; man vermeidet ihn, wenn man einige Kartoffeln in das Wasser hineinwirft. In kleinen Krystallen setzt sich die kohlensaure Kalkerde an die Wände der Gefäfse ab, wenn man aus Wasser, worin kohlensaure Kalkerde aufgelöst ist, die Kohlensäure langsam entweichen läfst.

auf rauhe Körper,

beim Kochen,

verbindet sich mit Wasser, $Ca\dot{C}+5\dot{H}$.

Löst man Kalkerde in einer Zuckerauflösung auf (man kann 1 Theil Zucker, 2 Theile Wasser und Kalkerde im Ueberschufs nehmen) und setzt die Auflösung der Luft aus, so bilden sich, indem der Kalk aus der Luft Kohlensäure anzieht, Krystalle, welche aus kohlensaurer Kalkerde mit Krystallisationswasser, dessen Sauerstoff sich zu dem der Kalkerde wie 5:1 verhält, bestehen; sie bilden sich am besten bei einer niedrigen Temperatur. Bei +28° bis 30° scheidet sich das Krystallisationswasser ab. Dieselbe Verbindung hat man auch in einem Pumpenrohr beobachtet; sie hatte sich in durchsichtigen Krystallen darin oben angesetzt, welche unter 17° sich nicht veränderten, über 22° aber unter Wasser zerfielen; ihr spec. Gewicht war 1,75.

Kalkspath und Arragonit,

Wenn man zu einer Auflösung eines Kalksalzes ein kohlensaures Alkali setzt, so fällt zuerst ein voluminöser Niederschlag zu Boden, welcher diese wasserhaltige Ver-

bindung zu sein scheint; dieser Niederschlag ändert sich jedoch sehr bald in ein dichtes Pulver um, welches die wasserfreie Verbindung ist. Unter dem Mikroskope sieht man deutlich, dafs das Pulver aus kleinen Rhomboëdern besteht. Setzt man dagegen eine kochende Auflösung eines Kalksalzes zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, so erhält man gleichfalls ein dichtes Pulver, dessen Körner jedoch unter dem Mikroskope als kleine Arragonitkrystalle erscheinen.

künstlich dargestellt.

Phosphorsaure Kalkerde, basische.

154. Phosphorsaure Kalkerde. Basisch phosphorsaure Kalkerde erhält man, wenn man ein phosphorsaures Alkali mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt und damit eine Lösung von Chlorcalcium fällt. Der Niederschlag ist flockig und wird beim Auswaschen pulverförmig, $\dot{C}a^3\ddot{\ddot{P}}+2\dot{H}$. Der frische Niederschlag löst sich in Essigsäure auf, sondert sich aber bei einer gewissen Concentration daraus in krystallinischen Schuppen aus, und ist dann darin unlöslich. Dasselbe findet beim Erhitzen der Lösung Statt; geglüht ist dieses Salz gleichfalls in Essigsäure unlöslich. Die Zusammensetzung dieses Salzes hat man gefunden, sowohl indem man eine gewogene Menge kohlensaure Kalkerde in Salzsäure auflöste, die Auflösung mit einem Ueberschufs von Phosphorsäure versetzte und dann in eine Lösung von Ammoniak tröpfelte; als auch indem man die geglühte phosphorsaure Kalkerde in Salzsäure löste, die Lösung zuerst mit Ammoniak im Ueberschufs, dann mit so viel Essigsäure versetzte, dafs der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wurde und darauf mit Oxalsäure die Kalkerde und mit Eisen die Phosphorsäure bestimmte.

Die Knochen.

Die Hauptbestandtheile der frischen Knochen sind leimgebendes Gewebe, phosphorsaure Kalkerde, kohlensaure Kalkerde und etwas Fluor- und Chlorcalcium. Die Kohlensäure darin bestimmt man, indem man sie in einem getheilten Rohr über Quecksilber mit Salzsäure zerlegt. Brennt man sie darauf, bis alles leimgebende Gewebe völlig zerstört ist, so erhält man aus den gebrannten eben

so viel Kohlensäure als aus den frischen. Löst man die gebrannten Knochen in Salzsäure, setzt die Lösung zu einer Ammoniakflüssigkeit und fällt die filtrirte Lösung mit Oxalsäure, so beträgt die ausgefällte Kalkmenge gerade so viel, als nöthig ist, um mit der Kohlensäure neutralen kohlensauren Kalk zu bilden. Die Knochen bestehen demnach aus neutraler kohlensaurer Kalkerde $\dot{Ca}\ddot{C}$ und basisch phosphorsaurem Kalk $\dot{Ca}^8\ddot{\bar{P}}$, was sich auch aus der Untersuchung des Niederschlages selbst ergeben hat. Dieselbe Verbindung kommt gleichfalls, mit etwas Chlorcalcium und Fluorcalcium verbunden, in der Natur vor. Dieses Mineral ist unter dem Namen *Apatit* bekannt; es hat dieselbe Krystallform, wie das arseniksaure und phosphorsaure Bleioxyd, und ist nach denselben Verhältnissen, wie diese Mineralien, zusammengesetzt.

Apatit.

Neutrale,

155. **Neutrale phosphorsaure Kalkerde** fällt als krystallinischer Niederschlag $(\dot{Ca}^2+\dot{\bar{H}})\ddot{\bar{P}}+3\dot{\bar{H}}$, wenn man eine Chlorcalciumlösung mit neutralem phosphorsauren Natron nicht vollständig fällt. Die zurückbleibende Flüssigkeit reagirt etwas sauer. Leitet man durch die Flüssigkeit mit dem Niederschlage eine Zeitlang Kohlensäure, filtrirt dann und läfst die Flüssigkeit längere Zeit stehen, so sondern sich kleine Krystalle, $(\dot{Ca}^2+\dot{\bar{H}})\ddot{\bar{P}}+5\dot{\bar{H}}$, aus.

saure phosphorsaure Kalkerde.

156. **Saure phosphorsaure Kalkerde.** Löst man gewöhnliche phosphorsaure Kalkerde z. B. Knochen in Salzsäure auf, so krystallisirt beim Erkalten aus der heifsen, sehr concentrirten Auflösung ein saures Salz in Blättchen, $\dot{Ca}\ddot{\bar{P}}+\dot{\bar{H}}$ heraus, welches leicht löslich in Wasser ist. Dasselbe Salz erhält man, wenn man phosphorsaure Kalkerde in Phosphorsäure auflöst, oder wenn man nur so viel Schwefelsäure zur basisch-phosphorsauren Kalkerde hinzusetzt, dafs $\frac{2}{3}$ davon gesättigt werden. $\dot{Ca}^3\ddot{\bar{P}}$ und $2\dot{\bar{H}}\dddot{S}=2\dot{Ca}\dddot{S}$, $2\dot{\bar{H}}$ u. $\dot{Ca}\ddot{\bar{P}}$. Setzt man so viel Schwefelsäure oder mehr hinzu, als nöthig ist, die Kalk-

erde zu sättigen, so kann man mit Alkohol die schwefelsaure Kalkerde völlig ausscheiden und in der Auflösung ist kalkfreie Phosphorsäure enthalten, ein Beweis, dafs die phosphorsaure Kalkerde vollständig durch Schwefelsäure zerlegt wird.

Verbindungen der sauren mit der neutralen und der neutralen mit der basisch phosphorsauren Kalkerde.

Versetzt man die Auflösung des sauren Salzes mit Alkohol, so fällt eine Verbindung des sauren und neutralen nieder. Tröpfelt man ein Kalksalz in eine Auflösung von phosphorsaurem Natron oder von stark ammonikalischem phosphorsauren Ammoniak, ohne alle Phosphorsäure auszufällen, so erhält man eine Verbindung des neutralen mit dem basischen Salze. Setzt man eine Auflösung von stark geglühtem, saurem phosphorsauren Natron, $\dot{Na}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$, also von metaphosphorsaurem Natron oder von geglühter Phosphorsäure, zu einer Chlorcalciumauflösung, so sondert sich ein öläähnlicher Körper aus und sinkt zu Boden, welcher, obgleich flüssig, dennoch in Wasser unlöslich ist, und nach einiger Zeit davon zersetzt wird.

157. Als Hauptbestandtheil der festen Theile des thierischen Körpers, welche fortdauernd aufgelöst und wieder neu angesetzt werden, spielt die phosphorsaure Kalkerde eine wichtige Rolle bei der Erhaltung des thierischen Organismus; sie findet sich sowohl in den vegetabilischen als animalischen Nahrungsmitteln, als auch in den verschiedenen Flüssigkeiten des thierischen Körpers, und wird durch den Harn ausgesondert.

Kalkerde und unterchlorichte Säure,

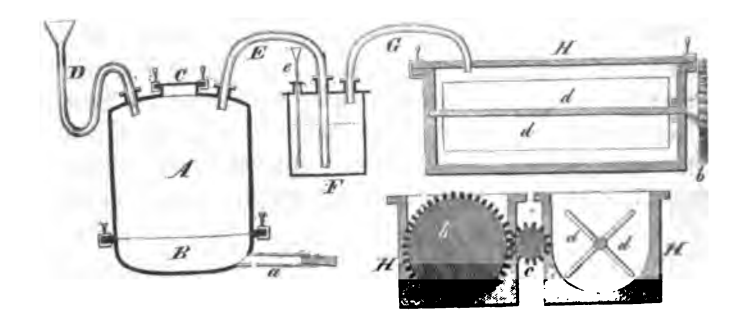
158. Unterchlorichtsaure Kalkerde. Man erhält dieses Salz rein, wenn man eine Auflösung von unterchlorichter Säure zu Kalkmilch hinzusetzt; so lange die Kalkerde vorherrschend ist, findet keine Zersetzung Statt. Bei einem Ueberschufs von unterchlorichter Säure bildet sich chlorsaure Kalkerde und Chlorcalcium, $3\dot{Ca}\dot{\bar{Cl}} = \dot{Ca}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{Cl}}$ und $2Ca\bar{Cl}$; beim Erwärmen entwickelt sich bei einem Ueberschufs von Basis, Sauerstoffgas, bei einem Ueberschufs von Säure, Chlor- und Sauerstoffgas. Lei-

und Chlor.

tet man Chlor zu Kalkerde, so findet keine Einwirkung Statt, wendet man Kalkerdehydrat an, so bildet sich, so lange dieses vorherrscht, Chlorcalcium und unterchlorichtsaure Kalkerde, $2\dot{C}a$ u. $2\overline{Cl} = \dot{C}a\,\dot{\overline{Cl}}$ und $Ca\overline{Cl}$; 100 Th. Kalkerde bedürfen, um diese Zersetzung zu erleiden, 126 Th. Chlor.

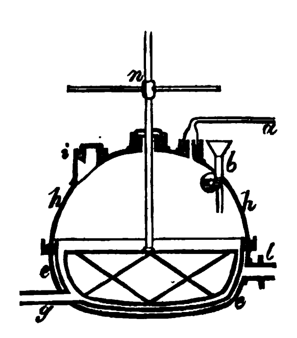
Darstellung des Chlorkalks im Grofsen.

159. Der **Chlorkalk**. Schon früher habe ich angeführt, von welcher grofsen Wichtigkeit das Chlor wegen der Leichtigkeit ist, womit es vegetabilische und animalische Verbindungen zersetzt. Die Anwendung und Darstellung des Chlors selbst ist für den gewöhnlichen Gebrauch mit Schwierigkeit verknüpft. Die Darstellung des Chlorkalks, einer festen Verbindung, welche im Grofsen gewonnen und transportirt werden kann, und deren Anwendung manche Vortheile darbietet, ist daher von grofser Wichtigkeit geworden. Man bereitet ihn, indem man Chlor vermittelst Kochsalz, Schwefelsäure und Braunstein (s. Bd. I., 1. Chlor) entwickelt. Auf 100 Th. Kochsalz nimmt man 65 Th. Braunstein, wenn dieser ganz rein ist, und 160 Th. Schwefelsäure, die man mit 90 Th. Wasser verdünnt. Nach der Güte des Braunsteins ändert man diese Verhältnisse ab. In den meisten deutschen Fabriken wendet man ein grofses cylindrisches Bleigefäfs *A* an, dessen Boden *B* aus Gufseisen besteht und an das Bleigefäfs angeschroben wird, und auf einem



gewöhnlichen zur Heitzung eingerichteten Gemäuer steht. In das Gefäfs schüttet man durch die Oeffnung *C* das Gemenge von Kochsalz und fein gemahlenem Braunstein und durch den Trichter *D* die Schwefelsäure. Das Chlor geht durch das Bleirohr *E* in den Waschapparat *F*, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt wird und daraus durch das Rohr *G*, welches sich in 2 Theile theilt, in zwei hölzerne Kasten *H* und *I*. Der Deckel *C* und die Bleiröhren sind mit den Gefäfsen durch Klemmen luftdicht verbunden. In jeden der Kasten schüttet man 120 Th. Kalk, welcher vorher gut gelöscht wird. Durch die Mitte der Kasten geht eine Welle mit Flügeln, die aufserhalb mit einem gezahnten Rade *b* versehen ist und während das Chlor sich entwickelt, von Zeit zu Zeit herumgedreht wird, wodurch der Kalk, da der Boden cylindrisch ist, vollständig aufgerührt wird. Jede Operation dauert 24 Stunden, während 8—10 Stunden wird geheitzt. Der Rückstand aus dem Gefäfs *A* fliefst durch das Rohr *a* ab, welches man mit einem hölzernen Stöpsel verschliefst.

In Fabriken von gröfserem Maafsstabe, in welchen man 2 Centner Braunstein und darüber zu einer Operation nimmt, wendet man ein grofses Gefäfs von Blei *hh* an; durch die Oeffnung *i* schüttet man das Gemenge von Kochsalz und Braunstein, durch den Trichter *b* giefst man die verdünnte Schwefelsäure hinzu. Der untere Theil des Gefäfses steht in einem eisernen Kessel *e*; zwischen die Wände dieses Kessels und des Gefäfses werden durch das Rohr *l* Wasserdämpfe geleitet, um das Gemenge



zu erwärmen; damit aber eine gleichmäfsige Einwirkung Statt findet, wird die Masse, indem man vermittelst des Kreuzes *n* den untern Rahmen herumdreht, fortwährend

bewegt. Dieser Rahmen besteht aus Eisen, welches mit Blei überzogen ist. Die Absperrung der einzelnen Theile geschieht vermittelst Schwefelsäure. Ist alles Chlor entwickelt, so schafft man den Rückstand durch die Oeffnung *g* heraus. Aus dem darin enthaltenen schwefelsauren Natron stellt man kohlensaures Natron dar. Das Chlor wird durch das Rohr *a* in eine verschlossene Kammer, welche ganz aus Werksteinen errichtet ist, geleitet. In dieser Kammer stehen entweder Horden, welche denen, die man zum Trocknen des Kochsalzes (s. oben pag. 82.) anwendet, ähnlich sind, und auf deren Bretter eine dünne Schicht gelöschter Kalk ausgebreitet ist, oder es ist der Boden mit einer dünnen Schicht Kalk von 3 bis 4 Zoll bedeckt; im letzteren Falle sind in den Wänden Löcher angebracht, durch welche der Stiel von Rechen geht, mit denen man den Kalk fortdauernd umrührt. Alle etwaigen Oeffnungen werden mit Kalkerdehydrat verstopft, mit welchem das herausdringende Chlor sich verbindet. Die luftdicht verschlossene Thür der Kammer wird, wenn die Operation beendigt ist, geöffnet, der Chlorkalk in Fässer gepackt, und dann neues Kalkhydrat hineingebracht.

In einigen Fabriken, wo man den Chlorkalk zu eigenem Gebrauch bereitet, leitet man Chlor in ein ähnliches Gefäſs, wie das oben beschriebene (s. p. 140), worin man fortdauernd Kalkerde, welche mit vielem Wasser angerührt ist, bewegt, so daſs es, obgleich man es nicht unter die Flüssigkeit leiten kann, um allen Druck zu vermeiden, dessen ungeachtet sogleich absorbirt wird.

Anwendung des Chlorkalks,

160. Die Kalkerde nimmt, nachdem sie gelöscht ist, höchstens gleiche Theile Chlor auf. Zehn Theile Wasser ziehen aus 1 Theil festem Chlorkalk die bleichenden Verbindungen aus, und es bleibt Kalkhydrat, welches im Ueberschuſs darin vorhanden ist, zurück. Die Auflösung reagirt alkalisch; taucht man ein Lackmuspapier hinein, so verliert es seine Farbe nicht sogleich, was jedoch schneller Statt findet, wenn man es herauszieht und

Kohlensäure aus der Luft anziehen läfst. Beschreibt man rothes baumwollenes Zeug mit einer mit Gummi eingedickten Auflösung von Weinsäure, so wird die Schrift, wenn man das Zeug eine Zeit lang in der Chlorkalkauflösung läfst, schon ganz weifs erscheinen, während an allen übrigen Stellen die Farbe noch unverändert ist. Will man daher die Auflösung im Grofsen anwenden, so mufs man die zu bleichenden Substanzen schwach ansäuern, wozu man, wenn sie es vertragen, sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure anwenden kann, weil sich alsdann Chlorcalcium bildet, was aus den Zeugen seiner grofsen Löslichkeit wegen leicht ausgewaschen werden kann. Will man den Chlorkalk anwenden, um riechende oder ansteckende Substanzen in der Luft zu zerstören, so taucht man ein Stück baumwollenes Zeug von geringem Werthe in eine verdünnte Chlorkalkauflösung, und hängt es in den Räumen auf, wo man es anwenden will; die Auflösung giebt die wirksame Substanz in dem Verhältnisse ab, wie sie Kohlensäure aus der Luft anzieht, also sehr langsam. Bei einem Zusatz von Säure zum Chlorkalk oxydirt das Chlorcalcium sich auf Kosten der unterchlorichten Säure, und das Chlor vom Chlorcalcium und das von der unterchlorichten Säure werden frei und wirken auf die zu zersetzende Substanz; auch bei der Kohlensäure findet dieses Statt, deswegen wirkt Chlor nicht auf kohlensaure Kalkerde. Mangansuperoxyd, Eisenoxydhydrat, Kupferoxyd und andere Metalloxyde zu einer Chlorkalklösung gesetzt, verursachen eine reichliche Sauerstoffentwicklung, während dies nicht Statt findet, wenn man die reine Lösung sich selbst überläfst; bei einer Temperatur von ungefähr +4° sind Quecksilberoxyd und überschüssige Kalkerde gar nicht, geglühtes Eisenoxyd kaum, Kupferoxyd sehr wenig wirksam, Mangansuperoxyd dagegen wirkt fortdauernd, wenn auch nur sehr langsam. Die angeführten Metalloxyde wirken hierbei wie Contactsubstanzen.

beim Bleichen.

Zersetzung des Chlorkalks durch Säuren,

durch Contactsubstanzen.

erhält man, wenn man so viel oxalsaure Kalkerde in heifser Salzsäure auflöst, als sie aufzulösen vermag, in schönen, luftbeständigen Krystallen beim Erkalten der Auflösung. Die Krystalle werden durch Wasser, welches das Chlorcalcium auflöst, zerlegt. Löst man gleiche Atome essigsaure Kalkerde und Chlorcalcium in Wasser auf, und läfst die Auflösung langsam verdampfen, so erhält man eine Verbindung beider mit Krystallisationswasser, $CaCl + \dot{C}aC^4H^3O^3 + 10\dot{H}$, in schönen Krystallen, welche sich nicht an der Luft verändern. Die Krystalle beider Verbindungen verlieren, bis 130° erhitzt, ihr Krystallisationswasser, ohne zu zerfallen oder nachher an der Luft zu zerfliefsen; beide sind also auch im wasserfreien Zustande eigenthümliche Verbindungen.

mit essigsaurer Kalkerde.

Schwefelcalcium, CaS.

165. **Schwefelcalcium.** Das Einfach-Schwefelcalcium, CaS, erhält man, wenn man über glühende Kalkerde Schwefelwasserstoff leitet. Es ist weifs; mit Wasser übergossen löst sich Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium auf und Kalkerdehydrat bleibt zurück. Leitet man in Kalkbrei Schwefelwasserstoff, so bildet sich gleichfalls Schwefelcalcium und im Wasser löst sich etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium auf. Trägt man diesen Brei 1 Linie dick auf eine mit Haaren bedeckte Stelle der Haut, so werden diese nach 1 bis 2 Minuten dadurch so erweicht, dafs man sie abschaben kann.

$CaS^2 + 3\dot{H}$.

166. **Zweifach-Schwefelcalcium** erhält man, wenn man 3 Th. Kalkerdehydrat, 1 Th. Schwefel und 20 Th. Wasser eine Zeit lang kocht und die heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten läfst, in rothen Krystallen, $CaS^2 + 3\dot{H}$, welche in 400 Th. kalten Wassers löslich sind. Kocht man längere Zeit Kalkerdehydrat, Wasser und Schwefel im Ueberschufs, so erhält man in der Auflösung unterschweflichtsaure Kalkerde und **Fünffach-Schwefelcalcium**, welches, in Wasser sehr leicht löslich, und abgedampft, zu einer gelben Masse eintrocknet; auch in

Alkohol ist es löslich. Die wässerige Auflösung wurde, jedoch mit wenig Vortheil, in den Leinwandbleichereien gebraucht.

Darstellung des Sulphur praecip.

167. Am reinsten und am besten erhält man den präcipitirten Schwefel, wenn man 1 Th. Kalkerde (gebrannten Kalk) mit 30 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelblumen längere Zeit kocht, das Ungelöste sich absetzen läfst, die Flüssigkeit filtrirt, mit 30 Th. Wasser verdünnt und dann so lange mit Salzsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, welchen man filtrirt und auswäscht. Die Auflösung wird auf dieselbe Weise zerlegt wie die vom Fünffach-Schwefelkalium und unterschweflichtsaurem Kali (s. oben p. 51).

Phosphorcalcium.

168. Phosphorcalcium erhält man, wenn man Phosphordämpfe über glühenden Kalk leitet. Man kann dazu ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr anwenden, in welches man zuerst den Phosphor und dann den Kalk schüttet; den Kalk wendet man in Form von kleinen Cylindern oder Kugeln an, die man entweder durch Glühen von Kreide erhält oder durch Erhitzen von Kalkerdehydrat, welches mit Wasser befeuchtet und zu Kugeln geformt und geglüht wird. Mit dem Erhitzen rückt man allmählig vom Kalk zum Phosphor vor; bei der Aufnahme des Phosphors durch den Kalk findet ein verstärktes Glühen Statt. Das so erhaltene Produkt ist hart, zinnoberroth, mit Wasser in Berührung entwickelt es Phosphorwasserstoff und freies Wasserstoffgas, in überschüssige concentrirte Salzsäure eingetragen, gasförmigen Phosphorwasserstoff, fester setzt sich ab, phosphorsaure Kalkerde und Chlorcalcium lösen sich auf; unterphosphorichte Säure bildet sich nicht dabei. Das Product besteht aus Phosphorcalcium und phosphorsaurer Kalkerde $7\bar{P}$ und $14\dot{C}a = 2.\dot{C}a^{2}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}$ und $5.Ca^{2}\bar{P}$.

Bei der Zersetzung desselben

169. Setzt man allmählig beim Abschlufs der Luft und des Lichtes Phosphorcalcium zu verdünnter Salzsäure, so bildet sich eine farblose Flüssigkeit, welche unlöslich in

bilden sich 3 Verbindungen von Phosphor und Wasserstoff.

Wasser ist und an der Luft sich entzündet. Sie besteht aus PH^2, so dafs also das Phosphorcalcium sich in Kalkerde und diesen Phosphorwasserstoff zerlegt. Mit vielen Substanzen erleidet er, wie das Wasserstoffsuperoxyd, eine Zersetzung durch Contact; ein wenig Chlorwasserstoff zersetzt eine grofse Menge desselben. Bei $+30^{\circ}$ bis 40° verflüchtigt er sich unter Zersetzung; durch den Einflufs von Wärme und Sonnenstrahlen zerlegt er sich in festen und luftförmigen Phosphorwasserstoff $5PH^2 = P^2H$ und $3.PH^3$. Der feste P^2H ist gelb, bei 200° entzündet er sich, beim Ausschlufs der Luft erhitzt, zerlegt er sich in Phosphor und gasförmigen Phosphorwasserstoff. Der luftförmige Phosphorwasserstoff verdankt seine Entzündlichkeit einer geringen Menge des flüssigen, welche darin aufgelöst ist.

Fluorcalcium Flufsspath, CaF.

170. Fluorcalcium, Flufsspath. Es kommt in derben Massen und in Krystallen in der Natur vor; man erhält es im Handel. Es wird zum Aetzen des Glases (s. Bd. I, 2. Flufsspathsäure) angewandt. Zersetzt man kohlensaure Kalkerde mit Fluorwasserstoffsäure, so erhält man Fluorcalcium als körniges Pulver. Fällt man ein Kalksalz mit einer Fluorverbindung, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag. Fluorwasserstoffsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen nur wenig Fluorcalcium auf; in Wasser ist es unlöslich. Wird es, fein pulverisirt, mit kohlensaurem Natron oder Kali erhitzt, so zersetzt es sich damit.

8. Magnesium.

Magnesium. Darstellung.

171. Das Magnesium erhält man, wenn man Natrium auf den Boden eines Glasrohres und darüber Chlormagnesium, dessen Darstellung ich gleich unten anführen werde, in Stücken schüttet, das Natrium alsdann bis zum Schmelzen erhitzt, und das Chlormagnesium durch Schütteln hineinfallen läfst; die Zersetzung findet erst bei der Rothglühhitze Statt, und dann unter starker Feuerentwickelung. Durch Wasser zieht man das Chlor-

natrium aus, und das Magnesium bleibt in Kügelchen zurück, welche man unter einer Decke von Chlornatrium bei einer schwachen Rothglühhitze zusammenschmelzen kann.

Eigenschaften.

Das Magnesium hat den Glanz und die Farbe des Silbers, ist dehnbar, verändert sich nicht an der Luft, auch nicht in Berührung mit Wasser. Von Säuren wird es, indem Wasserstoff sich entwickelt, aufgelöst. Bis zur Rothglühhitze erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit intensivem Lichte. Mit Chlorgas verbindet es sich unter Lichtentwicklung.

Magnesia, $\dot{M}g$.

172. Magnesia. Man hat bisher nur eine Oxydationsstufe des Magnesiums, die Magnesia, darstellen können; weil sie im Talk, einem Mineral, vorkommt, hat man sie auch Talkerde, und weil ihre Salze bitter schmecken, Bittererde genannt. Man erhält sie durch Glühen der kohlensauren Magnesia (*Magnesia alba*), welche schon bei einer viel niedrigeren Temperatur als die kohlensaure Kalkerde zersetzt wird. Die Magnesia hat eine weifse Farbe; ist selbst im Sauerstoffgebläse unschmelzbar. Sie hat ein specifisches Gewicht von 2,3 und ist in ungefähr 5000 Theilen kalten Wassers löslich. Die Zusammensetzung der Magnesia hat man gefunden, wie die der vorhergehenden Metalloxyde, nämlich durch die Untersuchung der schwefelsauren Magnesia, sie enthält darnach 38,71 p. C. Sauerstoff. Die Magnesia verbindet sich, wie die Alkalien, mit den Säuren zu neutral reagirenden Salzen; sie hat dazu ungefähr dieselbe Verwandtschaft, wie das Ammoniak.

Magnesiahydrat, $\dot{M}g\dot{H}$.

Mit Wasser erhitzt sich die Magnesia nur unmerklich und verbindet sich damit zu einem Hydrat, $\dot{M}g\dot{H}$, welches in der Natur krystallisirt vorkommt und welches man auch erhält, wenn man schwefelsaure Magnesia mit einer Kaliauflösung fällt; es enthält 30,32 p. C. Wasser. Das Mineral zieht wegen seines dichten Zustandes keine Kohlensäure aus der Luft an, welches beim pulverförmigen fein vertheilten Hydrat dagegen Statt findet.

Schwefelsaure Magnesia, Bittersalz,

173. **Schwefelsaure Magnesia.** Dieses Salz bildet sich noch fortdauernd in der Natur, indem Schwefelkiese, wie ich dieses bei der Alaundarstellung sogleich weitläufiger anführen werde, sich oxydiren, und die Schwefelsäure Mineralien, welche Magnesia enthalten, zerlegt. Zu diesen Mineralien gehört der Serpentin, welcher ganze Berge bildet, und aus dem man mit Schwefelsäure die Magnesia ausziehen kann.

ist ein Hauptbestandtheil einiger Mineralquellen,

In der Natur kommen verschiedene Quellen vor, welche schwefelsaure Magnesia (Bittersalz) enthalten, z. B. die Mineralquellen von Saidschütz, Sedlitz und Pülna in Böhmen, von Epsom in England. Die Entstehung dieser Mineralwasser, welcher unstreitig die von vielen andern ähnlich ist, läfst sich mit einiger Gewifsheit verfolgen. Bei Sedlitz und Saidschütz nämlich werden Gruben in den dortigen Mergel bis zu einer bestimmten Tiefe gegraben; in diesen sammelt sich das Mineralwasser an, und je länger es darin steht, um so reichhaltiger ist es an festen Bestandtheilen, indem Wasser verdampft. Der Gyps, welcher im Mergel enthalten ist, löst sich in Wasser auf und zersetzt die kohlensaure Magnesia des Mergels; neue Gypsmengen lösen sich auf und zersetzen sich wieder. Auf diese Weise kann z. B. eine Quelle einen geringen, aber constanten Gehalt an schwefelsaurer Magnesia zeigen, wenn sie nämlich zuerst durch ein Gypslager geht, davon, so viel sie vermag, auflöst, und dann durch ein Lager von Magnesiakalkstein; denn eine Gypsauflösung zersetzt sich, wenn man kohlensaure Magnesia hinzusetzt, innerhalb 14 Tagen vollständig in kohlensaure Kalkerde und schwefelsaure Magnesia.

wie diese sich bilden;

Darstellung der schwefelsauren Magnesia aus Mineralwässern,

174. Durch Eindampfen dieser Mineralwasser kann man die schwefelsaure Magnesia in Krystallen erhalten. Zwei Methoden sind jedoch zur Bereitung derselben im Grofsen nur vortheilhaft, indem man entweder den Magnesiakalkstein glüht, den Rückstand mit Wasser anrührt, um ihn fein zu vertheilen, und mit Schwefelsäure sättigt, die schwefelsaure Magnesia löst sich alsdann in der Flüs-

aus dem Magnesiakalkstein,

sigkeit auf, und die schwefelsaure Kalkerde bleibt zurück; oder man fällt die Auflösung des Chlormagnesiums, welches in der bei der Verarbeitung der Salzmutterlauge zuletzt übrig gebliebenen Flüssigkeit (s. oben pag. 57.) enthalten ist, mit Kalkerde, filtrirt sie, und löst sie in Schwefelsäure auf. Statt des Magnesiakalksteins wendet man Magnesit (s. unten §. 176), wenn man ihn wohlfeil erhalten kann, an; er wird fein gepocht und mit Unterstützung von Wärme in Schwefelsäure aufgelöst. Die entweichende Kohlensäure wendet man zur Darstellung von zweifach kohlensaurem Kali, Natron und andern Präparaten, besonders zur Darstellung künstlicher Mineralwässer an. Auf dieselbe Weise kann man auch das Meerwasser oder die Mutterlaugen von der Salzbereitung aus dem Meerwasser benutzen. Einen etwaigen Eisengehalt der schwefelsauren Magnesia kann man durch einen Zusatz von unterchlorichtsaurem Natron aus der Auflösung entfernen.

aus dem Magnesit,

und aus dem Meerwasser.

Eigenschaften derselben.

175. Die Auflösung der schwefelsauren Magnesia dampft man ein, bis ein Tropfen derselben, auf ein kaltes Glas getröpfelt, sogleich krystallisirt; beim Erkalten erhält man das Salz in kleinen Krystallen, $Mg\dddot{S}+7\dot{H}$, welche 7 Atome Wasser enthalten. Dampft man eine Auflösung bis zur Krystallhaut ein, und läſst sie an einem warmen Ort krystallisiren, so enthalten die Krystalle, deren Form von der vorigen verschieden ist, nur 6 Atome Wasser; bis zu 238° erhitzt, hält das Salz noch ein Atom zurück. Setzt man eine gesättigte Auflösung einer niedrigen Temperatur aus, so erhält man bei kleineren Mengen emailartige, bei gröſseren, durchsichtige Krystalle, $Mg\dddot{S}+12\dot{H}$, welche schon etwas über 0° einen Theil ihres Wassers abgeben. Die Krystalle, welche 7 Atome enthalten, geben gleichfalls bei einer etwas erhöhten Temperatur ein Atom Wasser ab; sowohl diese, als die Krystalle mit 12 Atomen Wasser, behalten ihre äuſsere Form bei,

$Mg\dddot{S}+7\dot{H}$.

$Mg\dddot{S}+6\dot{H}$.

$Mg\dddot{S}+12\dot{H}$.

und bestehen aus einer grofsen Anzahl kleinerer Krystalle der neu entstandenen Verbindung. Diese Salze haben mit dem nach denselben Verhältnissen zusammengesetzten schwefelsauren Zinkoxyd, Nickeloxyd u. s. w. gleiche Krystallform. Bei 0° lösen 100 Theile Wasser 25,76 Theile schwefelsaure Magnesia auf. Erhitzt zersetzt sie sich nicht; bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt sie. Wird eine Auflösung von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz bei 50° abgedampft, so sondert sich Kochsalz aus, und schwefelsaure Magnesia bleibt in der Auflösung zurück; läfst man das Gemenge aber bei $12\frac{1}{2}$° krystallisiren, so krystallisirt Glaubersalz heraus und Chlormagnesium bleibt in der Auflösung. Diese Zersetzungen benutzt man in Schönebeck, um aus der Mutterlauge (s. oben Chlornatrium) schwefelsaures Kali zu gewinnen; bei einer erhöhten Temperatur krystallisirt nämlich schwefelsaure Kali-Magnesia heraus, bei einer niedrigen, schwefelsaures Natron, indem Chlormagnesium und schwefelsaures Kali, welches man nachher durch Abdampfen gewinnt, darin zurückbleiben.

Die schwefelsaure Magnesia verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali und Ammoniak zu gut krystallisirenden Doppelsalzen, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{Mg}\dddot{S}+6\dot{\overline{H}}$ und $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}\dddot{S}+\dot{Mg}\dddot{S}+6\dot{\overline{H}}$.

Kohlensaure Magnesia, wasserfreie, $\dot{Mg}\ddot{C}$.

176. Kohlensaure Magnesia. Die kohlensaure Magnesia ($\dot{Mg}\ddot{C}$) kommt in der Natur gewöhnlich in nichtkrystallisirten Massen, selten in Rhomboëdern krystallisirt vor; von den Mineralogen wird sie *Magnesit* genannt. Mit Wasser verbunden erhält man sie, wenn man schwefelsaure Magnesia mit kohlensaurem Natron fällt; nach einigen Tagen hat sich der Niederschlag in diese Verbindung umgeändert. Man erhält sie gleichfalls, wenn man Magnesia in kohlensaurem Wasser auflöst, und die Auflösung an der Luft verdampfen läfst. Die büschelförmig gruppirten Krystalle, $\dot{Mg}\ddot{C}+3\dot{\overline{H}}$, welche 3 Atome Wasser enthalten, verwittern nicht an der Luft und

wasserhaltige, $\dot{Mg}\ddot{C}+3\dot{\overline{H}}$.

verändern sich nicht durch Kochen mit Wasser. Bei einer niedrigen Temperatur scheiden sich zugleich mit diesem Salz aus der kohlensauren Auflösung tafelförmige Krystalle, $\dot{Mg}\ddot{C}+5\dot{\bar{H}}$, aus, welche an der Luft undurchsichtig werden, indem sie Wasser abgeben. Erhitzt man diese Krystalle unter Wasser, so werden sie bei 50° undurchsichtig, und bei 70° fangen sie an Kohlensäure zu entwickeln; erhitzt man das Wasser bis zum Kochen, und setzt dieses so lange fort, als sich Kohlensäure entwickelt, so ändern sie sich in kleine, runde Körner um, welche aus krystallinisch-strahligen Schichten, die um einen strahligen Kern liegen, bestehen. Dieselben Körner, $4(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{\bar{H}})+\dot{Mg}\dot{\bar{H}}$, bilden sich, wenn man schwefelsaure Magnesia mit einem kohlensauren Alkali fällt, und die Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhält, wobei sich der flockige Niederschlag in diese Körner umändert. Werden diese Körner mit Wasser gekocht, so zersetzt sich der Rückstand. Je länger man das Kochen fortsetzt, um so viel mehr Magnesiahydrat enthält die zurückbleibende Verbindung, man erhält $3(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{\bar{H}})+\dot{Mg}\dot{\bar{H}}$ und $2(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{\bar{H}})+\dot{Mg}\dot{\bar{H}}$; vielleicht sind dieses jedoch nur Gemenge von der körnigen Verbindung mit Magnesiahydrat.

$\dot{Mg}\ddot{C}+5\dot{\bar{H}}$.

Kohlensaure Magnesia mit Magnesiahydrat.

In der körnigen Verbindung verhält sich der Sauerstoff der Magnesia zum Sauerstoff der Kohlensäure wie 5:8. Ein solches Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zu dem der Säure kommt in keinem andern kohlensauren Salze vor, und wir sind daher berechtigt, diese Verbindung als aus kohlensaurer Magnesia mit Magnesiahydrat verbunden anzusehen, $4(\dot{Mg}\ddot{C}+\dot{\bar{H}})+\dot{Mg}\dot{\bar{H}}$, welche Ansicht dadurch noch gerechtfertigt wird, dafs eine kohlensaure Verbindung beim Kupfer, welche aus $2\dot{Cu}\ddot{C}+\dot{Cu}\dot{\bar{H}}$ besteht, und beim Zink eine, welche ähnlich zusammengesetzt ist, vorkommt. Wollte man diese Verbindungen als basische ansehen, so müfste man verschiedene Klassen

von basischen Verbindungen annehmen, wofür man nur diese einzeln stehenden Fälle anführen kann.

Darstellung der *Magnesia alba* im Grofsen.

177. Im Grofsen stellt man diese Verbindung, welche unter dem Namen *Magnesia alba* in der Medicin angewendet wird, vermittelst Fällung von schwefelsaurer Magnesia durch kohlensaures Natron oder Kali dar. In Bilin in Böhmen dampft man eine Quelle, welche Bittersalz enthält, und eine andere, welche kohlensaures Natron enthält, bis zu einem bestimmten Punkt ab, und mischt die Auflösungen mit einander; in andern Fabriken fällt man verdünnte kochende Auflösungen von kohlensaurem Natron und von schwefelsaurer Magnesia, wovon man einen kleinen Ueberschufs anwendet, weil sonst ein Doppelsalz von Magnesia und Natron sich bildet, mit einander. Wenn man den voluminösen Niederschlag in einem vierkantigen Korbe, welcher inwendig mit Leinwand überzogen ist, filtrirt, kann man ihn, da er etwas zusammenhaftet, in parallelopipedische Stücke zertheilen. Magnesia alba, so dargestellt, ist sehr locker; sie ist in Wasser sehr wenig löslich; schwach geglüht, giebt sie Kohlensäure und Wasser ab. Magnesia alba wird, je nachdem man sie längere Zeit gekocht und den Niederschlag ausgewaschen hat, mehr oder weniger kohlensaure Magnesia enthalten.

Magnesiakalkstein.

178. Sehr verbreitet ist die Doppelverbindung von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurer Kalkerde, welche in der Natur in schönen Krystallen (*Bitterspath*) und in derben Massen (*Magnesiakalkstein, Dolomit*) vorkommt. Der Magnesiakalkstein bildet nicht allein einzelne Berge, sondern ganze Gebirgszüge, häufig auch im gewöhnlichen Kalkstein einzelne mehr oder weniger dicke Lager; manchmal ist er dem Kalkstein innig beigemengt. Der kohlensaure Kalk löst sich viel leichter in Säuren, als die Doppelverbindung; daher rührt es, dafs Quell- oder Regenwasser, welche Kohlensäure enthalten, aus einem Gemenge von Magnesiakalkstein und Kalkstein nur den Kalkstein ausziehen. Der Tropfstein mehrerer Höhlen,

welche im Magnesiakalkstein liegen, besteht aus reiner kohlensaurer Kalkerde. Kommt ein magnesiakalksteinhaltiges Kalksteinlager so vor, dafs darunter ein Lager, welches das Wasser nicht durchläfst, z. B. ein Thonlager, liegt, oder durchschneiden Gänge, durch die das Wasser nicht durchgeht, ein solches Lager, so wird der Kalkstein aufgelöst, und der Magnesiakalkstein bleibt als eine löcherige, krystallinische Masse zurück. Häufig findet dieses auch mit freistehenden Gebirgen Statt, und öfters hat auch der Magnesiakalkstein sich gleich so aus seiner Auflösung abgesetzt. Bei einer erhöhten Temperatur, wie die der flüssigen Lava des Vesuvs, schmilzt der Magnesiakalkstein, und bildet, wenn er erkaltet, eine krystallinische Masse.

Kohlensaure Kali-Magnesia.

179. Kohlensaure Kali-Magnesia sondert sich, wenn man eine Auflösung von Chlormagnesium mit zweifach-kohlensaurem Kali im Ueberschufs mengt und einige Tage hinstellt, in grofsen Krystallen aus der Auflösung aus; mit Wasser übergossen, zerlegen sie sich, indem ein Haufwerk von krystallisirter kohlensaurer Magnesia, $\dot{Mg}\ddot{C}+3\dot{\bar{H}}$, zurückbleibt. Dieses Doppelsalz ist seiner Zusammensetzung wegen interessant; es besteht nämlich aus zweifach-kohlensaurem Kali mit einfach-kohlensaurer Magnesia, $\dot{K}\ddot{C}^2+2\dot{Mg}\ddot{C}+9\dot{\bar{H}}$.

Phosphorsaure Magnesia.

180. Phosphorsaure Magnesia. Das neutrale Salz kommt in dem Saamen der Gräser, besonders der Getreidearten, und daher auch in vielen unserer festen und flüssigen Nahrungsmittel, z. B. im Bier, vor; es geht, wenn auch nur in sehr geringer Menge, in die Säftemasse des thierischen Körpers über, und findet sich, gewöhnlich in das basische umgeändert, in den festen und flüssigen Theilen desselben. Man erhält es in Nadeln $(\dot{Mg}^2+\dot{\bar{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}}+14\dot{\bar{H}}$, wenn man Phosphorsäure zu essigsaurer Magnesia oder eine verdünnte Auflösung von neutralem phosphorsauren Natron zu schwefelsaurer Magnesia setzt. In kaltem Wasser ist die Verbindung sehr

wenig löslich, mit Wasser gekocht zerlegt sie sich in Phosphorsäure und basisch-phosphorsaure Magnesia ($\dot{Mg}^3\ddot{\overline{P}}$), die man auch durch Fällen von schwefelsaurer Magnesia mit basisch phosphorsaurem Natron erhält; bei 100° getrocknet besteht sie aus $\dot{Mg}^3\ddot{\overline{P}}+5\overline{H}$. Ein saures Salz scheint nicht zu existiren.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

181. Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Das basische Salz erhält man, wenn man zu der Auflösung eines Magnesiasalzes zuerst Salmiak, dann Ammoniak und nachher phosphorsaures Natron hinzusetzt, als ein krystallinisches Pulver, $(\overline{N}H^3\overline{H}+2\dot{Mg})\ddot{\overline{P}}+12\overline{H}$; es ist in einer Flüssigkeit, welche phosphorsaure Salze enthält, vollkommen unlöslich, in reinem Wasser dagegen etwas löslich. In thierischen Concrementen kommt es vor, und in Harnsteinen manchmal in bestimmbaren Krystallen. Erhitzt man es, so entweicht Wasser und Ammoniak und unter Verglimmen schmilzt der Rückstand ($\dot{Mg}^2\ddot{\overline{P}}$). Aehnliche Doppelsalze bildet auch das phosphorsaure Ammoniak mit dem phosphorsauren Manganoxydul und Eisenoxydul.

Kieselsaure Magnesia, Meerschaum, Speckstein, $\dot{Mg}\dddot{Si}$.

182. Kieselsaure Magnesia. Einfach-kieselsaure Magnesia, $\dot{Mg}\dddot{Si}$, kommt mit Krystallisationswasser verbunden in der Natur vor; sie ist unter den Namen von *Meerschaum* und *Speckstein* bekannt. Beide Substanzen enthalten Kieselsäure und Magnesia in demselben Verhältnifs. Den Wassergehalt hat man in verschiedenen Exemplaren, sowohl der einen als der andern Substanz, verschieden gefunden. Eine ähnliche Zusammensetzung hat auch der Talk.

Serpentin.

Zweidrittel-kieselsaure Magnesia mit Magnesiahydrat, $2\dot{Mg}^3\dddot{Si}^2+\dot{Mg}\overline{H}^2$, ist unter dem Namen *Serpentin* bekannt; er kommt theils rein vor, theils als Serpentinfels mit vielen Substanzen gemengt, und bildet alsdann ganze Berge. Häufig kommt darin Schwefelkies vor; oxydirt sich dieser, so zersetzt die entstandene Schwefelsäure den Serpentin, und schwefelsaure

Magnesia wird gebildet. Der Serpentin wird leicht durch Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, zersetzt, und kann zur Darstellung von schwefelsaurer Magnesia angewandt werden.

Ursprung des Namens Magnesia.

Alle diese Verbindungen lassen sich schneiden und drehen, und werden daher zu verschiedenen Geräthschaften verarbeitet. Bei den Griechen wird *λίθος Μαγνήσιος* als ein dem Silber ähnliches Mineral, woraus Sachen gedreht wurden, erwähnt; daher haben unstreitig Magnesia alba und Magnesia ihren Namen erhalten.

Mit Kieselsäure kommt die Magnesia im *Olivin*, in der *Hornblende* und im *Augit* vor, so wie in mehreren andern Mineralien, worin kieselsaure Magnesia mit andern kieselsauren Salzen zu Doppelsalzen verbunden ist. Auf diese Verbindungen, welche eine wichtige Rolle bei den Veränderungen der Erdoberfläche spielen, werde ich in einer besondern Abtheilung wieder zurückkommen.

Schwefelmagnesium.

183. Schwefelmagnesium erhält man, wenn man in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel schwefelsaure Magnesia erhitzt, wovon jedoch der gröfste Theil in Magnesia, schweflichte Säure und Sauerstoff zerlegt wird. Magnesia und Schwefel zusammen erhitzt, bis der Schwefel abdestillirt, wirken nicht auf einander ein. Kocht man Magnesia mit Schwefel und Wasser, so findet nur eine höchst unbedeutende Einwirkung Statt. Magnesia, in Wasser suspendirt, wird von Schwefelwasserstoff aufgelöst. Eine ähnliche Auflösung erhält man, wenn man schwefelsaure Magnesia mit Schwefelbarium fällt.

Mit der Magnesia hört die Zerlegung der Oxyde der Erdarten mit Schwefel in Schwefelmetalle und in Salze, in welchen Schwefelsäure oder unterschweflichte Säure enthalten ist, auf.

Chlormagnesium, MgCl.

184. Chlormagnesium. Man erhält diese Verbindung, wenn man gleiche Gewichtsmengen Salzsäure mit Ammoniak und mit Magnesia alba sättigt, und die Auflösungen zusammengiefst und abdampft; die trockne

Masse schüttet man nach und nach in einen Platintiegel ein, und erhitzt sie so lange, bis alles Salmiak fortgegangen ist und das Chlormagnesium schmilzt. Man stellt daraus das Magnesium dar.

MgGl+5H. Sättigt man Magnesia mit Salzsäure, und dampft die Auflösung ab, bis sie sehr concentrirt ist, so erhält man beim Erkalten der Auflösung Krystalle von Chlormagnesium mit Krystallwasser, MgGl+5H; versucht man dieses durch Hitze auszutreiben, so zersetzt sich die Verbindung, indem Chlorwasserstoffsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Einige Chlorverbindungen geben, erhitzt, ihr chemisch gebundenes Wasser ab, ohne sich zu zersetzen, z. B. Chlorbarium; leitet man aber bei der Rothglühhitze über Chlorbarium Wasser, so zersetzt es sich damit, indem Baryterde gebildet wird. Was beim Chlorbarium bei einer erhöhten Temperatur eintritt, findet bei Chlormagnesium schon beim Eindampfen der Auflösung derselben Statt; erhitzt man es zuletzt beim Zutritt der Luft, so bleibt nur Magnesia zurück; erhitzt man das wasserhaltige Chlormagnesium in einer Retorte, so bleibt ein Theil Chlormagnesium unzersetzt; verbindet man das Chlormagnesium mit Salmiak, so wird dadurch die Verwandtschaft des Chlors zum Magnesium vergröfsert, und die Zerlegung desselben durch Wasser findet beim Erhitzen nicht mehr Statt. Eine Verbindung von Chlormagnesium mit Chlorkalium erhält man in gut bestimmbaren Krystallen, KGl+2MgGl+12H, wenn man eine warme concentrirte Auflösung beider Substanzen einer niedrigen Temperatur aussetzt.

Brommagnesium, MgBr. 185. Brommagnesium. Diese Verbindung kommt im Meerwasser und in verschiedenen Salzsoolen vor, z. B. in der von Schönebeck, von Kreuznach u. s. w. Man gewinnt aus dieser Verbindung das Brom, indem man 4 Th. concentrirte Mutterlauge (s. oben pag. 87), welche aufser viel Chlormagnesium diese Verbindung enthält, mit 4 Th. Schwefelsäure von 1,52 mengt und destillirt,

bis 3 Th. Salzsäure übergegangen sind; die wässerige Bromwasserstoffsäure bleibt zurück. Denn eine wässerige Auflösung der Bromwasserstoffsäure läfst sich durch Abdampfen, bis sie bei 126° kocht und ein spec. Gewicht von 1,5 hat, concentriren und verändert sich beim Ueberdestilliren dann nicht mehr; sie geht folglich bei einer höheren Temperatur über, als die wässerige Salzsäure. Man zersetzt sie durch einen Zusatz von Mangansuperoxyd und erhält durch eine vorsichtige Destillation das ausgeschiedene Brom.

Gewinnung des Broms.

9. Aluminium.

186. Das Aluminium gehört, nächst dem Kiesel und Calcium, zu den verbreitetsten Substanzen der festen Erdoberfläche, und zwar in seiner Verbindung mit Sauerstoff als Thonerde. Den Namen hat man diesem Metall vom Alaun (*Alumen*), welcher aus schwefelsaurer Thonerde und Kali besteht, gegeben. Aus der Thonerde das Metall zu gewinnen, ist mit grofser Schwierigkeit verbunden; sehr leicht erhält man es aber, wenn Chloraluminium, dessen Darstellung ich gleich anführen werde, mit Kalium erhitzt wird. Man legt auf den Boden eines kleinen Porcellantiegels reine Kaliumstücke, und über diese eben so viel, dem Volumen nach, Chloraluminiumstücke; den Tiegel erhitzt man allmählig über der Spirituslampe bis nahe zum Rothglühen. Die Zersetzung findet rasch und mit Feuererscheinung Statt; es ist daher gut, den Deckel des Tiegels mit einem Draht zu befestigen. Den erkalteten Tiegel wirft man in Wasser. Das Chlorkalium der schwarzgrauen Masse, welche gewöhnlich geschmolzen ist, löst sich im Wasser auf, und das Aluminium scheidet sich als ein graues Pulver aus, welches, wie man unter dem Mikroskop leicht sehen kann, aus lauter Kugeln besteht. Zuweilen erhält man diese von der Gröfse eines Stecknadelknopfs; sie lassen sich zu einem dünnen Blech ausplätten, welches die Farbe und den Glanz des Zinns hat und sich an der Luft und in

Aluminium.

Darstellung aus dem Chloraluminium.

Eigenschaften des Aluminiums.

kaltem Wasser nicht verändert. Bei 100° oxydirt es sich in Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff; in kalter Kaliflüssigkeit löst es sich mit Brausen; man mufs deswegen bei der Darstellung einen Ueberschufs von Kalium vermeiden, weil bei der Auflösung des zersetzten Gemenges in Wasser sich alsdann Kali bilden würde; bei einer schwachen Weifsglühhitze schmilzt es noch nicht; an der Luft bis zur Rothglühhitze erhitzt, entzündet es sich, und im Sauerstoffgase verbrennt es mit einer solchen Wärmeentwicklung, dafs die gebildete Thonerde schmilzt. Verdünnte Säuren lösen es unter Wasserstoffentwicklung auf.

Thonerde, $\ddot{\text{Al}}$. Darstellung,

187. Thonerde. Sie ist die einzige Sauerstoffverbindung des Aluminiums, welche man bis jetzt kennt. Man erhält sie, wenn man reinen Alaun in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak, wovon man einen Ueberschufs hinzusetzt, fällt, den Niederschlag gut auswäscht, langsam trocknet und glüht. Man erhält sie alsdann als ein weifses, lockeres Pulver, welches sehr rasch Wasser aus der Luft anzieht, mehrere Procent bei feuchter Luft, wie dieses bei den pulverförmigen Körpern im Allgemeinen der Fall ist. Sie ist vollkommen unlöslich in Wasser; in einer Auflösung von Kali, Natron, Baryt- und Strontianerde löst sie sich auf, in Ammoniak dagegen nur sehr wenig. Vor dem Glühen löst sich die Thonerde leicht in Säuren auf, und nach dem Glühen nur, wenn sie längere Zeit mit starken Säuren digerirt wird. Die Verwandtschaft der Thonerde zu den Säuren ist nur schwach; mit der Kohlensäure geht sie deswegen keine feste Verbindung ein. Die Salze der Thonerde haben einen süfslichen, zusammenziehenden Geschmack. Vor dem Sauerstoffgebläse schmilzt sie zu einer farblosen Kugel, welche beim Erkalten krystallisirt.

Eigenschaften.

Vorkommen in der Natur;

In der Natur kommt sie krystallisirt vor. Die reinen Krystalle sind farblos, haben ein spec. Gewicht von 3,9 sind gewöhnlich durch geringe Beimengungen gefärbt, und werden

den dann mit verschiedenen Namen bezeichnet; die blauen nennt man *Saphir*, die rothen *Rubin*; unreine Steine, welche keine ausgezeichnete Farbe haben, nennt man *Korund*, und körnige Stücke, die häufig mit andern Substanzen, z. B. Magneteisenstein, gemengt sind, *Smirgel*, welcher, zerstampft, gesiebt und geschlämmt, als Polirmittel in den Handel gebracht wird; je länger das Pulver im Wasser suspendirt bleibt, um so feiner ist die Smirgelsorte, welche sich daraus absetzt.

sie enthält 3 Atome

188. Die Krystallform der Thonerde und des Eisenoxyds, welches auf 2 Atome Metall 3 Atome Sauerstoff enthält, ist dieselbe; in der Natur kommt sie zuweilen als Säure mit Basen verbunden vor, im *Spinell*, $\dot{Mg}\dddot{Al}$, mit Magnesia, im *Gahnit*, $\dot{Zn}\dddot{Al}$, mit Zinkoxyd. Der Sauerstoff der Säure verhält sich in diesen Verbindungen zum Sauerstoff der Basis, wie 3 : 1; dasselbe Verhältnifs findet in den gewöhnlichen Doppelsalzen zwischen dem Sauerstoff der Thonerde und dem der andern Basis Statt. Daraus ist man berechtigt zu schliefsen, dafs in der Thonerde 3 Atome Sauerstoff mit 2 Atomen Metall verbunden sind. Die Zusammensetzung der Thonerde hat man durch die Untersuchung des Alauns ermittelt; sie enthält 46,7 p. C. Sauerstoff.

Thonerdehydrat

189. Thonerdehydrat erhält man, wenn man Chloraluminium durch Ammoniak fällt, als einen gallertartigen Niederschlag; übergiefst man sogleich nach dem Fällen diesen Niederschlag mit so viel von einer Kaliauflösung, dafs etwas davon ungelöst zurückbleibt, ohne erhöhte Temperatur anzuwenden, filtrirt die Auflösung, und stellt sie in einer luftdicht verschlossenen Flasche hin, so sondern sich nach einiger Zeit an die Wände der Gefäfse Krystalle ab. Man erhält dieselben Krystalle gleichfalls, wenn man die Auflösung aus der Luft Kohlensäure anziehen läfst. Diese Krystalle, $\dddot{Al}\dot{H}^3$, sind weifs, an den Kanten durchscheinend; sie enthalten 34,44 p. C. Wasser, welches sie bei 100° noch nicht verlieren. Von den Mineralogen wird

kann man in Krystallen erhalten, $\dddot{Al}\dot{H}^3$

diese Verbindung, welche in der Natur vorkommt, *Gibbsit* genannt. Sie ist sehr selten. In gröfserer Menge hat man in neuerer Zeit eine andere Verbindung der Thon-

ÄlḦ.

erde mit Wasser gefunden, den *Diaspor*, ÄlH. In Schwefelsäure und Salzsäure ist der Gibbsit bei der gewöhnlichen Temperatur unlöslich; die erhitzten Säuren lösen ihn nur langsam auf.

wie diese sich bilden.

Die Aussonderung dieses Thonerdehydrats beruht nicht auf einer Temperaturerniedrigung, sondern höchst wahrscheinlich darauf, dafs an den Wänden der Gefäfse sich durch Flächenanziehung Krystalle bilden, und diese der Auflösung alsdann noch mehr Thonerdehydrat entziehen; denn in der Mitte einer Flüssigkeit kann mehr, als an der Stelle, welche mit den Wänden von Gefäfsen oder mit Krystallen in Berührung ist, aufgelöst bleiben, so dafs z. B., wenn man Thonerdehydrat in der Mitte einer Flüssigkeit aufhinge, diese stets gallertartiges Thonerdehydrat auflösen würde, das sich an die Wände der Gefäfse, oder an die Krystalle absetzen wird. Die Entstehung grofser Krystalle, wenn man kleine Krystalle mit einer gesättigten Auflösung der Krystalle übergiefst und eine Zeit lang damit stehen läfst, beruht gleichfalls auf demselben Grunde. Das Verhalten des Thonerdehydrats zu den Säuren zeigt schon hinreichend, dafs die Krystalle durch eine Kraft gebildet worden sind, welche gröfser ist, als die, wodurch die einzelnen Theile im gallertartigen Thonerdehydrat sich anziehen.

Schwefel- u. Phosphor-Aluminium.

190. Schwefel- und Phosphoraluminium erhält man, wenn man Aluminium in Schwefel- oder Phosphordämpfen erhitzt, unter Lichtentwickelung. Das Schwefelaluminium, AlS^3, ist eine schwarze halbmetallische Masse, welche, mit Wasser in Berührung, sich rasch in Thonerde und Schwefelwasserstoff zersetzt. Setzt man Schwefelwasserstoffammoniak zu der Auflösung eines Thonerdesalzes, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Thonerdehydrat scheidet sich aus, und das Ammoniak verbindet sich mit der Säure des Salzes.

191. Chloraluminium. Läfst man durch Chlorcalcium getrocknetes Chlor in einem glühenden Porcellanrohr über ein inniges Gemenge von Thonerde und Kohle streichen, welches man sich bereitet, indem man durch einen Ueberschufs von kohlensaurem Kali gefällte Thonerde mit Zucker, Kohle und Oel zu einem Teig anreibt, und diesen in einem Tiegel glüht, so bewirkt die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff, und die des Chlors zum Aluminium eine Zersetzung der Thonerde, Kohlenoxydgas entweicht und das Chloraluminium setzt sich gröfstentheils in dem Theile des Rohres an, welcher aus dem Ofen herausragt; ein anderer Theil geht in die mit dem Rohr verbundene Vorlage über. Von den Wänden des Rohrs löst es sich leicht ab, bildet eine krystallinische, durchscheinende, citronengelbe Masse, deren Kochpunkt und Schmelzpunkt einander sehr nahe liegen, nämlich bei ungefähr 185°. An der Luft zerfliefst es sehr rasch. In Wasser geworfen, löst es sich unter starker Wärmeentwickelung auf.

Chloraluminium, $Al Gl^3$.

Löst man Thonerde in Chlorwasserstoffsäure auf, und läfst die Auflösung in einer sehr trocknen Luft verdampfen, so erhält man Krystalle, $Al Gl^3 + 12\dot{H}$, welche chemisch gebundenes Wasser enthalten und in feuchter Luft schnell zerfliefsen. Erhitzt man eine eingedampfte Auflösung von Chloraluminium, oder die Krystalle, so geht Chlorwasserstoffsäure und Wasser fort, und Thonerde bleibt zurück. Die Zersetzung des Chloraluminiums durch Wasser findet demnach noch leichter Statt, als die des Chlormagnesiums (s. oben §. 184). Reine Thonerde erhält man daher auch, wenn man eine Auflösung von Ammoniak-Alaun mit Chlorbarium fällt, die filtrirte Auflösung zur Trockne eindampft und den Rückstand glüht, aus dem man das überschüssig zugesetzte Chlorbarium und das etwa beigemengte Chlorkalium mit Wasser auszieht.

Chlorwasserstoffsäure und Thonerde.

192. In der Natur kommen mehrere Verbindungen von Fluoraluminium vor. Der *Topas* ist unter diesen als Edelstein die bekannteste; er besteht nämlich aus kiesel-

Fluoraluminium.

saurer Thonerde, Fluoraluminium und Thonerde, ($3\ddot{A}l\ddot{S}i$ $+AlF^3+\ddot{A}l$).

193. Die kieselsaure Thonerde und die Doppelsalze der kieselsauren Thonerde mit kieselsaurem Kali (der *Feldspath*, der *Glimmer* und *Leucit*), mit kieselsaurem Natron (der *Albit*), mit kieselsaurer Kalkerde u. s. w., sind für die chemischen Veränderungen, welche die Erdoberfläche erlitten hat, da diese Verbindungen Hauptbestandtheile derselben ausmachen, von grofser Wichtigkeit; und da ihre Eigenschaften gerade in dieser Hinsicht besonders studirt werden müssen, so werde ich diese Verbindungen in einer besondern Abtheilung abhandeln, den Thon jedoch mufs ich, wegen der Darstellung des Alauns, des Porcellans u. s. w. gleich hier anführen.

Der Thon.

194. Der Thon ist eine bestimmte Verbindung von Kieselsäure und Thonerde, mechanisch gemengt mit Kieselsäure, wovon ein Theil in einer Kaliauflösung löslich ist. Die meisten Untersuchungen stimmen darin überein, dafs er aus 46,2 p. C. Thonerde, 41,6 p. C. Kieselsäure und 12,2 p. C. Wasser, $2.\ddot{A}l\ddot{S}i+3\dot{H}$, bestehe und im geglühten Zustande aus 52,6 p. C. Thonerde und 47,4 p. C. Kieselsäure, also aus $\ddot{A}l\ddot{S}i$. Der Thon ist gewöhnlich durch Zersetzung des Feldspaths entstanden, häufig auch durch Zersetzung des Albits. Es kommt aber auch Thon vor, welcher durch Zersetzung von Labrador, Pyroxen und anderen Mineralien gebildet worden ist; die Quantität des aus diesen Mineralien entstandenen Thons ist aber so unbedeutend, dafs die Zersetzung dieser Mineralien hier nicht erwähnt werden darf. Der Feldspath ist kieselsaures Thonerde-Kali, $\dot{K}\ddot{S}i+\ddot{A}l\ddot{S}i^3$; er wird durch Wasser, welches Kohlensäure enthält, sehr langsam zersetzt, so findet man z. B., dafs schon nach einigen Jahren der frische Feldspath von Felsblöcken, welche den Dämpfen kohlensäurehaltiger Quellen ausgesetzt sind, an seiner Oberfläche verwittert ist; zuweilen auch durch Schwefelkies FeS^2, welcher auf Kosten der

Luft sich zu schwefelsaurem Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dddot{S}$, und freier Schwefelsäure, $\dddot{S}$, oxydirt. Diese Oxydation ist sehr oft der Grund, weswegen manchmal mitten in einem unveränderten Feldspath zersetzte Stellen sich finden. Häufig ist an solchen Stellen das Eisenoxyd zurückgeblieben, welches man z. B. bei Teplitz und Carlsbad bemerkt. Der Albit ist kieselsaures Thonerde-Natron, $\dot{Na}\dddot{Si}+\ddot{Al}\dddot{Si}^3$; kommt er mit Feldspath vor, so ist es stets der Albit, welcher zuerst zersetzt wird.

Zersetzung des Feldspaths.

195. An vielen Stellen findet man den Thon noch in der Form des Feldspaths. Rührt man die zersetzte Masse mit Wasser an, so suspendirt der Thon sich in Wasser. Mit wenig Wasser angerührt, ist er bildsam, welches ein allgemeiner Character des Thons ist. Bei dieser Zersetzung hat der Feldspath $\frac{3}{4}$ seiner Kieselsäure und seinen Kaligehalt verloren. Das Kali ist unstreitig in Verbindung mit einer Säure weggeführt, und die Kieselsäure hat sich in Wasser aufgelöst. Zuweilen hat sie sich aus dieser Auflösung an den Feldspathkrystallen selbst noch in Krystallen abgesetzt, wie man dieses z. B. im Trachyt des Siebengebirges bei Bonn häufig beobachtet; zuweilen ist sie in dem Thon theils als Quarz, theils als in einer Kalilauge löslich enthalten, oder sie ist, wie dieses bei den älteren Bildungen der Erdoberfläche Statt gefunden, weiter geführt worden und hat so die kieselhaltigen Formationen des Uebergangsgebirges, z. B. den Kieselschiefer, die krystallisirten Körner des bunten Sandsteins und anderer Gesteine, gebildet.

Thon auf primärer Lagerstätte.

196. Den Thon trifft man also zuerst auf primärer Lagerstätte, an Ort und Stelle, wo der Feldspath zersetzt wurde. Der Feldspath, welcher so zersetzt worden ist, kommt entweder in den älteren Formationen, welche einst im geschmolzenen Zustande sich befunden haben, vor, oder in Gebirgsformationen, welche aus zertrümmerten älteren Formationen bestehen; so enthält der Sandstein des Heiligenbergs bei Heidelberg viele unveränderte Stücke von Feldspath, welche an den Stellen, wo sie zersetzt werden konnten, in Thon umgeändert

sind und weiſse Pünktchen im Sandstein bilden, an andern unverändert geblieben sind. Der Porphyr, aus welchem die groſsen Thonbildungen bei Morl, nahe bei Halle, entstanden sind, besteht aus Quarz und Feldspath, welche als Krystalle von einer Masse eingehüllt sind, die aus dem innigsten Gemenge von Kieselsäure und Feldspath besteht. Wird dieser Porphyr zersetzt, so giebt der Feldspath den gewöhnlichen Thon, das Gemenge dagegen einen Thon, welcher 87¾ p. C. Kieselsäure enthält, und welchen man als ein Gemenge von gewöhnlichem Thon mit Kieselsäure ansehen muſs, die sich in einem so fein vertheilten Zustande befindet, daſs sie durch Schlämmen nicht von dem Thon getrennt werden kann. Der Thon zeigt keine Spur von Krystallisation.

Verhalten des Thons zu Kalilösung

An eine Kalilösung von 1,1 spec. Gewicht giebt er selbst nach langem Kochen nur eine sehr geringe Menge Thonerde und Kieselsäure ab. Mit concentrirter Schwefelsäure gekocht, am sichersten durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali wird er zerlegt, indem sich die Thonerde mit der Schwefelsäure verbindet und die Kieselsäure sich ausscheidet. Die wahre Zusammensetzung des Thons selbst kann man daher nur finden, wenn man ihn, so wie er in der Natur vorkommt, zuerst mit einer Kalilösung kocht, um die lösliche Kieselsäure auszuziehen, dann mit Schwefelsäure oder zweifach-schwefelsaurem Kali den Rückstand zersetzt, und nachdem man die Thonerde-Verbindung durch Auflösen in Wasser getrennt hat, den Rückstand wieder mit einer Kalilösung kocht, um die mit der Thonerde verbundene Kieselsäure zu lösen; der Rückstand besteht alsdann aus Kieselerde, die nicht in Kali löslich ist und dem Thon beigemengt war, und zwar sieht man unter dem Mikroskop deutlich, daſs es kleine Quarzbruchstücke sind. Nicht bei allen Thonarten hat man ein so einfaches Verhältniſs zwischen Kieselsäure und Thonerde gefunden, daſs nämlich beide gleiche Sauerstoffmengen enthalten; die meisten enthalten etwas mehr Kieselsäure, auſserdem noch Kalkerde, Eisenoxyd und besonders Kali. Es ist wahr-

und zu zweifach-schwefelsaurem Kali.

scheinlich, dafs dem Thon noch eine andere Substanz beigemengt ist, welche nicht durch Wasser, wohl aber durch Schwefelsäure zerlegt werden kann und die bei einigen kalihaltig ist.

Thon auf secundärer Lagerstätte.

197. Aus der Eigenschaft des Thons, sich leicht im Wasser zu suspendiren, folgt nothwendiger Weise, dafs er bei den verschiedenen Veränderungen der Erdoberfläche durch Wasser von einer Stelle zur andern geführt sei, und mehr oder weniger in allen auf nassem Wege gebildeten Gebirgsmassen der Erdoberfläche vorkommen mufs; er findet sich alsdann auf secundärer Lagerstätte, und kann, je nachdem sich aus dem Wasser verschiedene Substanzen abgesetzt haben, sehr verschiedene Beimengungen besitzen. Kommt er rein vor, so nennt man ihn fetten Thon oder Lehm; ist er mit Kieselsäure, besonders mit Sand, gemengt, so verliert er von seiner Bildsamkeit, und man nennt ihn alsdann mager; ist er mit kohlensaurer Kalkerde gemengt, welches man sogleich daran erkennt, dafs er mit Säuren aufbraust, so nennt man ihn Mergel. Er ist stets ein Bestandtheil des fruchtbaren Bodens, so dafs ich auf ihn bei den Veränderungen der Erdoberfläche und in der Pflanzen-Chemie wieder zurückkommen mufs.

Lehm.

Mergel.

Schwefelsaure Thonerde, neutrale,

198. Schwefelsaure Thonerde. Man erhält diese Verbindung durch Auflösen von Thonerde in Schwefelsäure; sie ist in Alkohol unlöslich, in 2 Theilen Wasser löslich, und krystallisirt aus der heifsen Auflösung bei der gewöhnlichen Temperatur in Blättchen $\ddot{Al}\,\dddot{S}^3+18\dot{H}$, bei einer niedrigen Temperatur in gröfsern gut bestimmbaren Krystallen, $\ddot{Al}\dddot{S}^3+27\dot{H}$. Erhitzt man dieses Salz bis es sein Krystallwasser verloren hat, so löst es sich erst nach einiger Zeit in Wasser auf; geglüht wird es vollständig zersetzt, indem Thonerde rein zurückbleibt. Dieses Salz wird fabrikmäfsig aus Thon und Schwefelsäure gewonnen und in der Färberei statt Alaun gebraucht, wobei die Reinigung von Eisen mit Schwierigkeit verbunden ist. Man hat dazu Cyaneisenkalium angewandt

wird fabrikmäfsig dargestellt.

und das ausgeschiedene Berlinerblau wieder in Cyaneisenkalium umgeändert.

Dampft man die im Grofsen dargestellte Auflösung der schwefelsauren Thonerde ein, so krystallisirt zuerst Kali-Alaun — ein Beweis, dafs im Thon Kali enthalten war — und dann erst neutrale schwefelsaure Thonerde.

basisch-schwefelsaure Thonerde.

199. Drittel-schwefelsaure Thonerde, $\overset{\cdots}{\overline{Al}}\overset{\cdots}{S}+9\dot{\overline{H}}$, erhält man, wenn man schwefelsaure Thonerde mit Ammoniak fällt. Dieselbe Verbindung kommt in der Natur vor, z. B. bei Halle, und wird von den Mineralogen *Aluminit* genannt. Aufserdem finden sich aber noch als Mineralien Verbindungen von Schwefelsäure mit Thonerde in andern Verhältnissen. Kocht man sie anhaltend mit Ammoniak, so kann man ihnen die Schwefelsäure fast ganz entziehen.

Die Alaune.

200. Die Alaune. Die schwefelsaure Thonerde verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali, Natron und Ammoniak zu Doppelsalzen. Man hat diesen Verbindungen den Namen Alaune gegeben. Um den Ammoniak- oder Natron-Alaun rein darzustellen, mufs man zu reiner schwefelsaurer Thonerde schwefelsaures Ammoniak oder Natron hinzusetzen. Das Ammoniakdoppelsalz, $\overline{N}H^3\dot{\overline{H}}\overset{\cdots}{S}+\overset{\cdots}{\overline{Al}}\overset{\cdots}{S}^3+24\dot{\overline{H}}$, erhält man leicht, wenn man eine warme concentrirte Auflösung desselben erkalten läfst, in grofsen durchsichtigen Octaëdern, welche an der Luft sich nicht verändern. Das Natronsalz, $\dot{N}a\overset{\cdots}{S}+\overset{\cdots}{\overline{Al}}\overset{\cdots}{S}^3+24\dot{\overline{H}}$, welches sehr löslich in Wasser und fast unlöslich in Alkohol ist, erhält man, wenn man die Auflösung desselben vermittelst eines langen Trichters auf den Boden eines Gefäfses, worin Alkohol befindlich ist, giefst, so dafs der Alkohol eine Schicht oberhalb der Flüssigkeit bildet; in dem Verhältnifs, wie der Alkohol das Wasser aus der Auflösung langsam anzieht, sondert sich der Natronalaun in schönen Octaëdern aus, welche an der Luft verwittern. Der Kali-Alaun, $\dot{K}\overset{\cdots}{S}+\overset{\cdots}{\overline{Al}}\overset{\cdots}{S}^3+24\dot{\overline{H}}$, kommt in dem Handel vor; besonders in der Färberei

Der Ammoniak-, der Natron-, der Kali-Alaun.

wird davon eine grofse Menge verbraucht. Er ist in 18,4 Theilen kalten und 0,75 Theilen warmen Wassers löslich. Aus der warmen concentrirten Auflösung erhält man ihn beim Erkalten in grofsen, durchsichtigen Octaëdern mit den Flächen des Würfels. Er schmeckt süfslich zusammenziehend. Erhitzt, schmilzt er zuerst in seinem Krystallisationswasser; diese Flüssigkeit kann man benutzen, um Abgüsse zu machen. Stärker erhitzt verliert er sein Krystallisationswasser und bläht sich zu einer sehr porösen Masse auf. Geglüht, wird er zersetzt, es entweicht schweflichte Säure und Sauerstoff, und schwefelsaures Kali und Thonerde bleiben zurück. Er enthält 10,82 p. C. Thonerde. Erhitzt man 3 Th. entwässerten Alaun und 1 Th. Kienrufs, so erhält man ein Gemenge aus Schwefelkalium, Kohle und Thonerde, welches sich, da das Schwefelkalium darin sehr fein vertheilt ist, von selbst in feuchter Luft entzündet.

Eigenschaften desselben.

Pyrophor aus Alaun.

Wenn man zu einer Auflösung des Kalialauns bis zu einem bestimmten Punkt kohlensaures Kali hinzusetzt, so steht der entstandene Niederschlag sich wieder auf; es entlöst dabei basisch-schwefelsaure Thonerde, welche in Wasser löslich ist. Wenn Alaun aus einer solchen Auflösung krystallisirt, so sind vorzugsweise die Flächen des Würfels ausgebildet, und die Octaëderflächen verschwinden zuweilen gänzlich.

Die Alaunfabrikation wird wahrscheinlich in kurzer Zeit eine bedeutende Veränderung erleiden. Der niedrige Preis der Schwefelsäure und die Verwendung des schwefelsauren Ammoniaks und schwefelsauren Kali's gestattet es nämlich, den Ammoniak-Alaun wohlfeiler mit Thon darzustellen, als aus dem Alaunerze. Den reinsten und am leichtesten zersetzbaren Thon verwendet man dazu, z. B. den von Bennstädt aus der Braunkohlenformation. Er wird so stark erhitzt, bis das Wasser fortgegangen ist, wodurch gewissermafsen die Atome blos gelegt werden, darauf in bleierne cylindrische Gefäfse geschüttet und darüber kochende Schwefel-

Darstellung des Ammoniak-Alauns aus Thon.

säure von 1,7 spec. Gewicht gegossen. Mit starken hölzernen Stampfen wird die Masse durchgearbeitet, wobei eine heftige Hitze entsteht. Man läfst sie alsdann mehrere Monate liegen, während welcher Zeit die Einwirkung noch fortdauert und der saure Geschmack derselben in den des Alauns sich umändert. Sie wird alsdann mit Wasser ausgezogen, die eingedampfte Einlösung wird mit Ammoniak versetzt, zuerst Alaunmehl erzeugt (s. unten Darstellung des Kali-Alauns) und aus diesem werden dann durch Umkrystallisiren grofse, eisenoxydfreie Krystalle dargestellt. Die Quantität der Schwefelsäure richtet sich nach dem Thonerdegehalt des Thons.

Vorkommen des Alaunerzes.

201. Der gröfste Theil des Alauns, welcher in dem Handel vorkommt, ist jedoch noch jetzt Kali-Alaun, welcher in Preufsen und vielen andern Ländern aus dem Alaunerz (Alaunerde) gewonnen wird. Dieses Alaunerz ist ein inniges Gemenge von magerem Thon, Braunkohle und Doppelt-Schwefeleisen (FeS^2). Der Absatz dieses Alaunerzes hat bei der Bildung der Erdoberfläche nach der Kreide Statt gefunden, und bildet eine besondere Abtheilung unter den tertiären Bildungen; diese Abtheilung besteht aus Sand oder Sandstein, Braunkohlen, plastischem Thon und Alaunerz. Je nachdem beim Absatz dieser Substanzen verschiedene Umstände Statt gefunden haben, zeigen diese Ablagerungen Verschiedenheiten. Bald haben sie in grofsen weiten Seen Statt gefunden, wie dieses z. B. in der grofsen Ebene, worin Leipzig, Lützen, Halle u. s. w. liegen, oder in der zwischen Freienwalde, Fürstenwalde, Gleifsen, Muskau u. s. w. der Fall war, bald in kleineren und zuweilen in sehr kleinen Seen, z. B. im Egerthal, auf dem Westerwalde. Man kann im letzteren Falle leicht ihren Umfang übersehen, indem man rund herum noch das Gebirge hat, dessen Bruchstücke sich in diesen Ablagerungen wieder entdecken lassen.

Lagerungsverhältnifs.

202. Bei einigen dieser Ablagerungen, insbesondere bei den grofsen, findet man auf dem Sand oder dem Sandstein, welcher das erste Glied dieser Abtheilung ist,

nur ein Lager, nur Braunkohle; bei andern Braunkohle und darüber Thon, welcher an einigen Stellen durch Alaunerz vertreten wird; z. B. bei Bonn; und bei noch andern ein Braunkohlenlager, welches durch Thoneinschlüsse unterbrochen ist. An einigen Orten bestehen diese Thoneinschlüsse aus Alaunerz; so kommt es z. B. in Freienwalde und in Gleifsen vor. Bei den kleinen Ablagerungen, bei denen das nebenliegende Gebirge durch seine Bestandtheile, und dadurch, dafs es durch seine Form die Zuströmungen zu den Seen bedingt hat, besondern Einflufs auf die Bildung der Ablagerungen ausgeübt hat, kommen die Verhältnisse zusammengesetzter und interessanter vor; bei Altsattel in der Nähe von Carlsbad wiederholt sich dieselbe Reihefolge dreimal.

Erdoberfläche. Dammerde.
Blauer Thon.
Letten und Thoneisenstein.
Alaunerz und Kohle.
Thon.
Letten und Thoneisenstein.
Alaunerz und Kohle.
Thon mit Schwefelkies.
Letten und Thoneisenstein.
Thon mit Schwefelkies.
Alaunerz.
Kohle.
Alaunerz.
Kohle.
Weifser quarzreicher Thon.
Grobkörniger Sandstein.

Bildung der Alaunerde.

203. Die Lager bei Altsattel finden sich in Thälern, welche rund herum von grofsen Granitbergen (Granit ist ein mechanisches Gemenge von Quarz, Feldspath und Glimmer) umgeben sind, durch deren Zerstörung vermittelst Wasser diese Lager, welche die Braunkohle begleiten, gebildet worden. Der grobkörnige Sandstein wird häufig durch Sand ersetzt; er besteht manchmal aus Quarz und Feldspath, welche durch Kieselerde zusam-

men verbunden sind. Der Thon ist durch Zersetzung des Feldspaths entstanden; der Sand und die Glimmerblättchen, welche dem Thon und dem Alaunerz beigemengt sind, rühren von dem Quarz und dem Glimmer des Granits her, und die Kohlen sind Ueberreste von Vegetabilien. An vielen Orten bestehen die Braunkohlenlager aus auf einander gehäuften Baumstämmen. Der Thoneisenstein und der Schwefelkies oder das Schwefeleisen des Alaunerzes rühren vom Schwefelkies des umliegenden Gebirges her. An vielen Stellen findet man beim Abbrechen der umgebenden Gebirgsmassen Schwefelkies im Granit eingesprengt, welcher sich schon in wenigen Tagen oxydirt und Eisenvitriol giebt. Ist der Schwefelkies in krystallinischen Massen vorhanden, so geschieht die Oxydation viel langsamer; dafs sie aber selbst vollständig Statt findet, zeigt der Brauneisenstein (das natürliche Eisenoxydhydrat), welcher durch Zersetzung des Schwefelkieses entstanden ist und die Form desselben beibehalten hat.

Eine Auflösung von Eisenvitriol wird durch vegetabilische und animalische Substanzen so zersetzt, dafs sich der Sauerstoff des Salzes mit ihnen verbindet und Schwefelkies, FeS^2, sich absetzt; so hat man z. B. gefunden, wie eine Maus, welche in eine solche Auflösung gefallen war, sich in Schwefelkies umgeändert hatte.

Zersetzung des Eisenvitriols durch vegetabilische Substanzen.

In der Braunkohle finden wir häufig ganze Holzstämme theils in Schwefelkies und Magnetkies, theils in kohlensaures Eisenoxydul umgeändert, und in einem solchen Falle ist die Zersetzung des Eisenvitriols vollständig zu erklären. Wirkt nämlich blos Kohlenstoff auf den Eisenvitriol, so wird sich kohlensaures Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{C}$ (Hauptbestandtheil des Thoneisensteins), Schwefelkies, FeS^2, und freie Kohlensäure, $\ddot{C}$, bilden, ($2\dot{Fe}\ddot{S}$ und $3\frac{1}{2}C = \dot{Fe}\ddot{C}$, FeS^2 und $2\frac{1}{2}\ddot{C}$). Wirkt auch noch Wasserstoff ein, so giebt der Theil des Eisenvitriols, der dadurch zersetzt wird, Magnetkies, FeS, und Wasser. Dieser Magnet-

kies verbindet sich vorzugsweise leicht mit dem Sauerstoff der Luft, da er gewöhnlich durch zwischenliegende Theilchen von Schwefelkies sich im feinvertheilten Zustande befindet. Man übersieht hieraus leicht, welche Zersetzung alsdann eintreten müfste, wenn ein eisenvitriolhaltiges Wasser, wie es z. B. die Grubenwasser manchmal sind, in einen See fliefst, worin die Bildung der Braunkohlenformation Statt fand.

Die Alaunerde besteht aus Thon, Braunkohle und Schwefelkies.

204. Die Kohle, welche in dem Alaunerz sich findet, enthält unbedeutend überschüssigen Wasserstoff, da sie bei der Destillation kein, oder nur sehr wenig Brandöl und Brandharz giebt. Das Alaunerz entwickelt, mit verdünnten Säuren gekocht, keinen Schwefelwasserstoff; mit concentrirten gekocht, geschieht dieses dagegen. Es enthält folglich keinen Magnetkies, sondern Schwefelkies; durch mechanische Hülfsmittel, z. B. durch Schlämmen, kann man aber keinen Schwefelkies darin entdecken, er ist daher in einem sehr feinvertheilten Zustande, so wie man ihn erhält, wenn man eine Eisenvitriolauflösung mit Zweifach-Schwefelkalium fällt. Durch Schwefelkohlenstoff kann man keinen freien Schwefel ausziehen, und durch kein Mittel eine darin vormals hypothetisch angenommene Verbindung von Schwefel und Kohlenstoff trennen oder entdecken.

Der Schwefelkies oxydirt sich an der Luft.

205. Frisch aus der Erde genommen, kann man mit kochendem Wasser keine Spur von Eisenvitriol oder schwefelsaurer Thonerde ausziehen; nach wenigen Stunden bemerkt man schon eine Bildung von Eisenvitriol. Auf ganz ähnliche Weise giebt ein Gemenge von Thonerde und Schwefeleisen, welches man erhält, wenn man Alaun und Eisenvitriol zusammen auflöst und zu einer Auflösung von Zweifach-Schwefelkalium hinzusetzt, so wie nur die Luft Zutritt hat, Eisenvitriol.

Das feinvertheilte Schwefeleisen des Alaunerzes, welches der Luft ausgesetzt wird, verbindet sich folglich als Pyrophor*) mit dem Sauerstoff derselben, wodurch Ei-

*) In grösserer Masse aufgehäuft, entzündet sich manchmal dieses

senvitriol und freie Schwefelsäure gebildet werden. Die freie Schwefelsäure zersetzt den feinvertheilten Thon, und verbindet sich mit der Thonerde und der geringen Menge Kali desselben. Der Eisenvitriol oxydirt sich theilweise zu schwefelsaurem Eisenoxyd, welches vielleicht auch noch auf den Thon einwirkt, in so fern unlösliches basisches Eisenoxyd gebildet wird, und die so freiwerdende Schwefelsäure einen Antheil Thon zersetzt. Die Darstellung des Alauns in Freienwalde kann ich jetzt im Zusammenhange anführen.

Alaungewinnung in Freienwalde; Oxydation der Erde an der Luft,

206. Das Alaunerz wird aus der Grube in Haufen von ungefähr 200 Fuſs Länge, 40 Fuſs Breite und 6 bis 7 Fuſs Höhe aufgeschüttet; sie liegen auf einem Boden aus Thon, welcher kein Wasser durchlässt, und unter einem Dache, welches an den beiden längeren Seiten in einer Höhe von 10 Fuſs auf Pfeilern ruht. Das Dach ist mit Schindeln gedeckt und in der Mitte bis zu 40 Fuſs hoch. Die Luft, welche von allen Seiten frei zutritt und durch das Schindeldach einen leichten Abzug hat, giebt Sauerstoff an das Alaunerz ab. Es vergeht wenigstens ein Jahr, bis der vortheilhafteste Punkt der Zersetzung erreicht ist; man bestimmt ihn, indem man eine kleine Menge des Erzes mit Wasser auszieht und die Auflösung untersucht. Bei der Aufnahme von Sauer-

Die Erdbrände.

Erz von selbst; manchmal hat dieses in der Natur Statt gefunden, wenn durch Zufall, oder durch irgend eine Arbeit ein Theil des Lagers entblöſst worden ist. In der Gegend von Carlsbad und Teplitz kommen zuweilen Massen von gebranntem Thon (Erdbrände) von einer Mächtigkeit (Dicke) bis zu 100 Fuſs vor. Es ist schwer zu erklären gewesen, wie eine solche Masse durch und durch gebrannt worden ist; wenn man aber die Wiederholung der Lager, wie ich sie oben §. 202 angeführt habe, berücksichtigt, so sieht man offenbar, daſs mehrere über einander liegende Lager von Braunkohle und Alaunerz verbrannt sind, und jedes nur den ihm zunächst liegenden Thon erhitzt hat. Daher findet man auch oft, daſs ein Thon, welcher so stark gebrannt ist, daſs er nicht mehr an der Zunge haftet, mit einem schwach gebrannten, welcher an der Zunge haftet, wechselt.

stoff findet eine Erwärmung des Erzes Statt, die öfters bis zur Entzündung steigt. Durch Umschaufeln, oder durch Auflegen von neuem Erz kann man die Temperatur vermindern. Geht die Oxydation zu langsam, so kann man durch Canäle, welche man unter dem Haufen angebracht hat, ihn entzünden. Die Art, wie die Oxydirung vor sich geht, hängt theils von der Natur des Erzes ab, theils von Nebenumständen; war z. B. in der nassen Jahreszeit das Erz aus der Grube gefahren. und auf Haufen so geworfen, dafs die Oberfläche und die einzelnen Stücke stark zusammenbacken, so geht die Oxydation langsam vor sich, weil das Eindringen des Sauerstoffs verhindert wird. Man kann unter diesen Umständen leicht errathen und vermeiden oder herbeiführen, was vortheilhaft und was für die Operation schädlich ist, wenn man nur berücksichtigt, dafs von der feinen Vertheilung der Masse der Röstprocefs abhängig ist.

Auslaugen derselben.

207. Wenn er vollendet ist, sind die Haufen ungefähr bis auf drei Viertel der Höhe zusammengesunken; das Erz wird alsdann in die Auslaugekasten gekarrt. Diese stehen in fünf Reihen neben einander; die erste Reihe ist um eine Kastenhöhe höher als die zweite, und diese gleichfalls um eine höher als die dritte. Die Kasten sind $20\frac{2}{3}$ Fufs lang, $15\frac{1}{2}$ Fufs breit und 4 Fufs hoch; sie stehen auf einem Boden von festgestampftem Thon. Die Kasten haben einen doppelten Boden; auf dem untern liegt Stroh, und darüber ein anderer aus losen neben einander liegenden Brettern. Sie werden zu drei Viertel mit Erz, und darauf mit Wasser angefüllt. Zieht man einen Zapfen, welcher unten am Kasten, wo das Stroh liegt, befindlich ist, heraus, so fliest die Auflösung vermittelst einer Rinne in den zweiten Kasten, und wenn sie in diesem die löslichen Substanzen aufgenommen hat, auf dieselbe Weise in den dritten. Sollte sie noch nicht ein spec, Gewicht von 1,16 erreicht haben, so wird sie, bis sie dieses erreicht hat, auf frisches Erz geschüttet. Auf dasselbe Erz wird dreimal frisches Wasser, und das

Durchgelaufene so lange auf anderes Erz gegossen, bis es gleichfalls ein spec. Gewicht von 1,16 hat. Aus den untersten Kasten wird die Lauge in die höheren aufgepumpt. Das ausgelaugte Erz, welches sich vorher nicht entzündet hatte, wird wieder auf Haufen geschüttet, der Einwirkung der Luft ausgesetzt, und später noch einmal ausgelaugt.

Die Auflösung wird eingedampft

208. Die Auflösung wird durch hölzerne Rinnen in grofse Behälter, welche inwendig mit Blei ausgeschlagen sind, geleitet, und aus diesen in die Pfannen; diese sind 14 Fufs lang, 9 Fufs breit und 2 Fufs tief. Sie werden durch ein Circulirfeuer erhitzt (s. oben pag. 84.) und bis zu 19 Zoll Höhe mit der Auflösung gefüllt; was von der Flüssigkeit beim Kochen verdampft, wird fortdauernd aus einer Pfanne ersetzt, welche man durch die Wärme erhitzt, die unter der Hauptpfanne, welche stets im Kochen erhalten werden mufs, nicht benutzt werden kann, bis das spec. Gewicht der heifsen Auflösung 1,40 beträgt, welches man in 4 Tagen erreicht. Zu der heifsen Auflösung setzt man kaliumhaltige Materialien hinzu, welche entweder schwefelsaures Kali enthalten, z. B. die Rückstände von der Salpetersäure- (s. Bd. I, 2. Salpetersäure) und der Schwefelsäuredarstellung (s. Bd. I, 2. Schwefelsäure), oder Chlorkalium, wie dieses der Fall bei einem Product von der Verarbeitung der Salzsoolenmutterlauge (s. oben §. 56.) und bei dem Seifensiederflufs ist, welchen man als Nebenproduct erhält, wenn eine Kaliseife durch Chlornatrium zersetzt wird, und dabei eine wässerige Auflösung von Chlorkalium sich bildet, welche man zur Trockne eindampft. Dieses letztere Zusatzmittel ist deswegen vorzuziehen, weil sich damit das schwefelsaure Eisenoxydul und Eisenoxyd der Auflösung in Eisenchlorür und Eisenchlorid, welche sehr leicht in Wasser löslich sind, und in schwefelsaures Kali zersetzen.

und mit einer Kaliumverbindung versetzt.

209. Die heifse Auflösung wird, indem man einen unten am Kasten befindlichen Zapfen auszieht, durch eine bleierne Rinne in den Schlammkasten geleitet; der Schlamm, wel-

welcher gröfstentheils aus basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd besteht, setzt sich ab. Die klare Auflösung, aus welcher sich, da sie noch bis zu 40° erwärmt ist, nur wenig Alaun abgesetzt hat, zapft man in den Mehlkasten, in welchem sich der Alaun, unter fortdauerndem Umrühren der Flüssigkeit, in kleinen Krystallen, als Alaunmehl, absondert; dieses wird auf etwas geneigte Bretter geworfen, von welchen die abtröpfelnde Flüssigkeit in den Mehlkasten abfliefst. Kann man aus der Mutterlauge durch Eindampfen keinen Alaun oder ein sonstiges Nebenproduct, wie z. B. Eisenvitriol, mit Vortheil mehr gewinnen, so lässt man sie fortfliefsen; das Mehl wird alsdann auf einer geneigten Fläche gewaschen, indem Wasser sehr langsam von der einen Seite zuströmt und an der andern wieder abfliefst. Das Alaunmehl wird in kochendem Wasser aufgelöst; die Auflösung läfst man in grossen Fässern langsam erkalten und krystallisiren. Wenn an einen in die Flüssigkeit eingesenkten Stab sich keine Krystalle mehr absetzen, so ist die Krystallisation vollendet, die Mutterlauge wird abgegossen und die eisernen Reifen und die Dauben der Fässer werden abgeschlagen, so dafs man eine grofse Alaunmasse in der Form des Fasses erhält; hierauf wird der Alaun in kleine Stücke zerschlagen, gewaschen, getrocknet und zum Verkaufe verpackt. Auf dem Boden der Fässer setzen sich Unreinigkeiten ab; der damit gemengte Alaun wird mit dem Mehl wieder aufgelöst und verarbeitet. Die Auflösung, welche man erhält, wenn man den zu Ziegeln gestrichenen und in einem Ofen gebrannten Schlamm mit Wasser auszieht, das Abwaschwasser und die Mutterlauge von den Alaunkrystallen, welche noch Kalisalze enthält, werden zu der Flüssigkeit der Siedpfanne zugesetzt.

Bildung des Alaunmehls, des krystallisirten Alauns.

210. Die Darstellung des Alauns aus dem Alaunschiefer ist der aus dem Alaunerz sehr ähnlich. Der Alaunschiefer kommt in Lagern im Uebergangsgebirge vor, und ist ähnlich wie das Alaunerz zusammengesetzt; da er viel dichter und fester ist, als das Alaunerz, so mufs er ge-

Gewinnung des Alauns aus Alaunschiefer,

röstet werden, und wird zu diesem Endzweck auf eine Unterlage von Holz geschüttet, welches man entzündet. In einigen Gegenden, wie am Kine Kulle, enthält der Alaunschiefer so viel bituminöse Substanzen, daſs er als Brennmaterial zum Heitzen benutzt werden kann und nachher wird der gebrannte Schiefer mit Wasser ausgezogen; er enthält dort so viel Kali, daſs man ohne Zusatz von Kaliverbindungen Alaun daraus erhält.

aus Steinkohlenasche,

211. An einigen Orten, z. B. in Schlesien, erhält man durch Verbrennen von Steinkohlen, welche Thon und Schwefelkies enthalten, eine Asche, die man auf Alaun verarbeiten kann. Dasselbe ist mit manchen Braunkohlen der Fall.

aus dem Alaunstein.

212. Aus dem Alaunstein, welcher eine Verbindung von basisch-schwefelsaurer Thonerde, $\dddot{\underline{\text{Al}}}\dddot{\text{S}}$, und schwefelsaurem Kali ist, gewinnt man den Alaun, wenn man ihn erhitzt, bis sich schweflichte Säure anfängt zu entwickeln, und dann mit Wasser auszieht. Durch das Erhitzen nämlich werden zwei Drittheile von der Thonerde ausgeschieden und neutrale schwefelsaure Thonerde bildet sich. Der Alaunstein kommt zu Tolfa im Kirchenstaate vor. Er bildet sich, wie es scheint, noch fortdauernd durch Einwirkung von schweflichter Säure und Luft auf den Trachyt (eine fast ganz aus Feldspath bestehende Gebirgsart) der Solfatara bei Neapel; an diesem letzteren Ort wittert gleichfalls Alaun aus diesem Gestein heraus.

Der Alaun enthält häufig Eisenoxyd.

213. Das schwefelsaure Eisenoxyd verbindet sich auf ähnliche Weise mit schwefelsaurem Kali, wie die schwefelsaure Thonerde, und da beide Doppelsalze isomorphe Substanzen sind, so krystallisiren sie zusammen. Die Eisenoxydverbindung ist jedoch viel löslicher, als die Thonerdeverbindung; man kann daher dadurch, daſs man den unreinen Alaun in heiſsem Wasser auflöst und krystallisiren läſst, reinen Alaun darstellen.

Doppelsalze der oxalsauren Thonerde.

214. Oxalsaures Thonerde-Kali, Thonerde-Ammoniak, Thonerde-Natron erhält man, wenn man eine Auflösung von zweifach-oxalsaurem Kali, Am-

moniak oder Natron mit einem Ueberschufs von Thonerde kocht und die Auflösung zur Krystallisation abdampft, beim Erkalten derselben in schönen Krystallen, $3.\dot{K}\ddot{\bar{C}} + \dddot{Al}\ddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}$, $3.\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\ddot{\bar{C}} + \dddot{Al}\ddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}$ und $3.\dot{Na}\ddot{\bar{C}} + \dddot{Al}\ddot{\bar{C}}^3 + 9\dot{\bar{H}}$. Eisenoxyd und Chromoxyd liefern ähnliche Salze, in welchen der Sauerstoff der Thonerde sich zu dem der andern Basen, wie 1:1, bei den Kali- und Ammoniaksalzen zu dem des Wassers sich wie 1:2, und bei den Natronsalzen sich wie 1:3 verhält. Die sechs Kali- und Ammoniaksalze haben gleiche Krystallform, eben so die drei Natronsalze.

Essigsaure Thonerde

215. Essigsaure Thonerde erhält man, wenn man schwefelsaure Thonerde mit essigsaurem Bleioxyd fällt; enthält diese Verbindung schwefelsaures Kali, so trübt sie sich beim Erwärmen, weil alsdann saures schwefelsaures Kali und essigsaures Kali gebildet werden, einem Theil Thonerde also Essigsäure entzogen wird. In der Färberei und Druckerei stellt man basisch-essigsaure Thonerde dar, indem man Alaun mit so viel kohlensaurem Kalk, nämlich mit 10 p. C., versetzt, bis Thonerde anfängt sich auszuscheiden, und dann die Auflösung mit essigsaurem Bleïoxyd fällt. In den Färbereien versetzt man häufig die Auflösung der basisch-schwefelsauren Thonerde mit essigsaurem Natron; die Schwefelsäure verbindet sich alsdann mit dem Natron, und in der Auflösung ist basisch-essigsaure Thonerde enthalten. Setzt man diese Auflösung zu der Auflösung von verschiedenen Farbstoffen in Wasser, so bildet sich ein in Wasser unlöslicher Niederschlag; aus einem Auszug der Quercitronenrinde wird z. B. eine gelbe, unlösliche Verbindung gefällt. Tränkt man Zeuge mit der Salzauflösung, trocknet sie und taucht sie nachher in den Auszug, so findet dieser Niederschlag zwischen den Poren des Zeuges Statt und das Zeug wird dadurch gelb gefärbt. Man nennt diese Auflösung, so wie andere, wodurch man

wird in den Färbereien als Beizmittel angewendet.

farbige Niederschläge in Zeugen bewirkt, Beizmittel; ich werde bei den Farbstoffen darauf wieder zurückkommen.

Weinsaure Thonerde.

216. Weinsaure Thonerde wird, wie die essigsaure, als Beizmittel angewandt; man stellt in der Färberei eine Auflösung derselben dar, indem man 1 Theil Weinstein und 4 Theile Alaun in Wasser auflöst. Die Schwefelsäure der Thonerde verbindet sich mit dem Kali des Weinsteins, und die Weinsäure mit der Thonerde. Die weinsaure Thonerde wird weder durch kaustische, noch durch kohlensaure Alkalien gefällt. Im *Lycopodium complanatum* kommt dieses Salz fertig gebildet vor.

Ultramarin, natürliches,

217. Ultramarin, eine sehr schöne und beständige blaue Farbe, bereitete man früher aus dem *Lasurstein*, welchen man sehr fein zerrieb und schlämmte, sie fand wegen ihres hohen Preises nur beschränkte Anwendung zur Oelmalerei, zum Lackiren und für ähnliche Zwecke. Der Lasurstein besteht aus Kieselsäure, Thonerde, Kalkerde, etwas Eisen, Natron und Schwefel, von dem ein Theil als Schwefelsäure, ein anderer mit Natrium verbunden,

künstliches.

darin enthalten ist. Jetzt ist es gelungen, diese Farbe, von derselben Güte und Schönheit und in ausgezeichneten Nüancirungen künstlich darzustellen und so wohlfeil, dafs sie eine viel allgemeinere Anwendung jetzt findet und andere blaue Farben, wie z. B. Smalte beim Bläuen des Papiers, verdrängt. Ein sehr inniges Gemenge von 70 Th. fein zerriebenem reinen Sand oder Quarz, 240 Th. gebranntem Alaun, 48 Th. Kohlenpulver, 144 Th. Schwefelblumen und 240 Th. wasserfreiem kohlensauren Natron wird in einem hessischen Tiegel beim Ausschlufs der Luft $1\frac{1}{2}$ Stunden in mäfsigem Rothglühen erhalten, die erkaltete Masse mit Wasser zu wiederholten Malen ausgezogen und der getrocknete Rückstand mit gleichen Theilen Schwefel und $1\frac{1}{2}$ Th. wasserfreien kohlensauren Natrons innig gemengt, wie vorher erhitzt und der Rückstand wieder mit Wasser ausgezogen. Diese ganze Operation wiederholt man noch einmal, wäscht dann den

Rückstand sehr sorgfältig mit Wasser aus und siebt das getrocknete Pulver durch ein Florsieb. Auf einer eisernen Platte breitet man eine 1 Linie dicke Schicht gepulverten Schwefel aus und darüber eine eben so dicke Schicht des gesiebten Pulvers; den Schwefel brennt man langsam ab und wiederholt diese Operation 3—4 mal, bis das Präparat die möglich schönste Farbe erreicht hat. Diese künstliche Farbe ist wie die natürliche zusammengesetzt.

Die Verbindungen der Alkalien und Erdarten, welche für die Geschichte der Erdoberfläche und als Bestandtheile der fruchtbaren Erdrinde von Wichtigkeit sind, werde ich in besonderen Kapiteln abhandeln; hier sind noch zwei wichtige Gegenstände zu erwähnen: die Fabrication des Porcellans und der Gegenstände, welche man durch Brennen von Thon verfertigt, und die Fabrication des Glases. Beide Gegenstände stehen in einer nahen Beziehung mit einander, und bei beiden sind die Eigenschaften der Alkalien und Erdarten von besonderer Wichtigkeit, daher ist es am zweckmäfsigsten, sie hier anzuführen.

Das Glas.

Das Glas.

218. Das Glas ist theils als Glas selbst, theils als Glasur der Thongeschirre (der Porcellan-, Fayence- und Töpfergeschirre), welche eine wirkliche Glasmasse ist, für das gewöhnliche Leben und für wissenschaftliche Untersuchungen eines der wichtigsten Materialien. Da die Anwendung und die Darstellung des Glases, wie der Glasur, durchaus von den Eigenschaften der chemischen Verbindungen, woraus das Glas besteht, abhängig ist; da ferner die Schlacken (verglaste Erdarten und Metalloxyde), welche man bei der Darstellung der wichtigsten Metalle, des Eisens, des Kupfers u. s. w., erhält, und von deren Zusammensetzung die Theorie der Darstellung dieser Metalle abhängig ist, entweder wirkliche Glasmassen, oder dem Glase in ihrer Zusammensetzung und ihren Ei-

genschaften sehr ähnlich sind: so liegt es im Plane dieses Lehrbuches, das Glas in jeder Hinsicht so weitläufig wie irgend einen andern wissenschaftlichen Gegenstand abzuhandeln.

Zusammensetzung des Glases.

219. Das Glas*) besteht aus kieselsauren Doppelverbindungen, nämlich aus kieselsaurem Kali oder kieselsaurem Natron, verbunden mit kieselsaurer Kalkerde oder kieselsaurem Bleioxyd. Zuweilen sind diese Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, und zwar ganz den kieselsauren Verbindungen, welche in der Natur vorkommen, analog zusammengesetzt; in der Regel jedoch enthalten sie Kieselsäure im Ueberschufs aufgelöst. Diese Doppelverbindungen enthalten noch andere kieselsaure Salze, z. B. kieselsaure Thonerde, häufig auch kieselsaure Metalloxyde, z. B. kieselsaures Eisenoxydul.

Je nachdem man zu verschiedenen Zwecken und unter verschiedenen Verhältnissen Glas darstellt, müssen die Mischungen verschieden gewählt werden; je nachdem z. B. der Preis des kohlensauren Natrons von dem des Kali's verschieden ist, wählt man das eine oder das andere. In der Nähe von Berlin beträgt der Preis der Pottasche nur die Hälfte von dem, was sie in Paris kostet, statt dafs dort umgekehrt das kohlensaure Natron viel wohlfeiler als in Berlin ist. Will man farbloses Glas darstellen, so mufs man Materialien anwenden, welche von färbenden Metalloxyden, von Eisenoxydul z. B., frei sind. Mufs man, um gewisse Formen hervorzubringen, das Glas häufig aufwärmen, so zieht man das

*) Unpassend pflegt man mehrere Substanzen, welche keine kieselsaure Verbindungen enthalten und nur durch mehrere physikalische Eigenschaften dem Glase ähnlich sind, Gläser zu nennen; z. B. geschmolzene Phosphorsäure, Borsäure, eine Verbindung von Spiefsglanzoxyd und Schwefelspiefsglanz, und mehrere andere Substanzen, welche bei der gewöhnlichen Temperatur hart und spröde sind, einen muschlichen Bruch haben, und bei einer erhöhten Temperatur, ehe sie vollkommen flüssig werden, einen weichen und zähen Zustand annehmen.

Glas, welches Kali und Kalkerde oder Kali und Bleioxyd enthält, vor. Will man ein Glas darstellen, welches gut dem Angriff der Säuren widersteht, so mufs man so viel Kieselsäure als möglich zum Glase hinzusetzen. Aus der Aufzählung der Eigenschaften der verschiedenen kieselsauren Verbindungen, welche im Glase vorkommen, wird sich der Gebrauch und die Darstellung desselben am besten ergeben.

Kieselsaures Kali, kieselsaures Natron.

220. Kieselsaures Kali, kieselsaures Natron. Schmilzt man 5 Theile kohlensaures Natron oder Kali mit 1 Theil Kieselsäure, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, die Kieselsäure verbindet sich mit der Basis, und das kieselsaure Salz löst sich in dem klaren, flüssigen, kohlensauren Salze auf. Bestimmt man die ausgetriebene Kohlensäure, so findet man, dafs der Sauerstoff des Kali's oder des Natrons, welches sich mit der Kieselerde verbunden hat, sich zu dem der Kieselsäure wie 1:2 verhält. Wendet man einen Ueberschufs von Kieselsäure an, so wird alle Kohlensäure ausgetrieben und das kieselsaure Salz und die Kieselsäure lösen sich gegenseitig in jedem Verhältnifs auf. Ein Gemenge von Kieselsäure und Kali oder Natron, in welchem der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basis wie 1:18 sich verhält, schmilzt noch im Gebläseofen; ist das Verhältnifs 1:30, so findet noch ein Zusammensintern Statt. Nimmt man selbst einen ziemlich bedeutenden Ueberschufs von Kieselsäure, so ist die geschmolzene Masse noch im Wasser löslich.

Das Wasserglas.

221. Eine Masse dieser Art, welche man erhält, wenn man 15 Th. reinen Sand, 10 Th. Pottasche und 1 Th. Kohle zusammenschmilzt, ist wegen ihrer Eigenschaften zu erwähnen. Man setzt Kohle hinzu, damit die Kohle, indem sie sich mit der Kohlensäure der Pottasche verbindet, die Zersetzung derselben erleichtert. Zerstöfst man diese Masse, welche man Wasserglas genannt hat, und läfst sie einige Wochen der Luft ausgesetzt, so nimmt sie etwas Wasser auf; kaltes Wasser zieht daraus alsdann die fremden Salze, womit die Pott-

asche verunreinigt war, aus, löst aber von der Masse selbst nichts auf, welche dagegen in 4 bis 5 Theilen kochenden Wassers löslich ist. Die verdünnte Auflösung wird von der Kohlensäure der Luft zersetzt; dampft man sie ein, so wird sie zuerst dickflüssig, und durch Eintrocknen bei gelinder Wärme erhärtet sie zuletzt zu einer farblosen, glasartigen Masse, welche nicht durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Zeuge, welche man mit der Auflösung dieser Masse tränkt, verlieren ihre Brennbarkeit ebenso, wie dieses im Allgemeinen durch Tränken mit einer Auflösung von Salzen geschieht, welche schmelzbar sind und zugleich flüchtige Bestandtheile abgeben; gleiche Theile von phosphorsaurem Ammoniak und Salmiak, oder von Salmiak und Borax leisten in dieser Hinsicht gute Dienste, kosten aber mehr, als diese Masse. Beim Verbrennen oder Erhitzen dringen die schmelzenden Substanzen in die Fasern des Zeuges, und wenn auch durch eine erhöhte Temperatur brennbare Gasarten ausgetrieben werden können, so wird theils durch die sich mit verflüchtigenden Substanzen die Brennbarkeit derselben vermindert, theils kann die zurückbleibende Kohle, da sie von den geschmolzenen unverbrennlichen Substanzen überzogen ist und dadurch der Sauerstoff der Luft abgehalten wird, nicht verbrennen. Grössere Holzmassen durch solche Ueberzüge vor dem Verbrennen zu schützen, hat man weniger bewährt gefunden, da, wenn das Holz erhitzt wird, gröſsere Mengen von Gasarten aus demselben herausdringen und solche Ueberzüge bald zersprengen.

Anwendung des Wasserglases.

Alle geschmolzene Verbindungen der Kieselsäure mit Kali oder Natron nehmen nie eine krystallinische Textur an; man erhält sie stets, man mag sie langsam oder rasch haben erkalten lassen, glasig; auch sind sie vorzugsweise die Ursache, weswegen die kieselsauren Verbindungen, in denen sie vorkommen, so sehr schwer krystallisirt erhalten werden können.

222. **Kieselsäure und Kalkerde.** Schmilzt man Kieselsäure mit Kalkerde in einem Verhältnifs, dafs sich der Sauerstoff der Kalkerde zu dem der Kieselsäure wie 1:2 oder 1:3 verhält, im Gebläseofen, so erhält man nach dem Erkalten der geschmolzenen Masse eine krystallinische Verbindung, ist das Verhältnifs wie 1:4, ein blasiges Glas, und ist es wie 1:1, eine Masse, welche angefangen hat zu schmelzen; nimmt man mehr Kalkerde, so findet kein Schmelzen Statt.

Kieselsäure und Kalkerde.

223. **Kieselsäure und Magnesia,** in einem Verhältnifs zusammen erhitzt, dafs der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 2:1 oder 1:1 sich verhält, geben im Porcellanofen eine Verbindung, welche zwar noch nicht weich wird, aber, mit Säuren übergossen, Kieselsäure als Gallerte ausscheidet. Ist der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie 1:2, so wird die Masse im Gebläseofen weich, und ist er wie 1:3, so fängt die Masse im Porcellanofen an zu schmelzen.

Kieselsäure und Magnesia.

224. **Kieselsäure und Thonerde** geben, wenn das Verhältnifs des Sauerstoffs der Thonerde zu dem der Kieselsäure wie 2:1 und 1:1 ist, im Porcellanofen eine schwach zusammenhängende Masse, wenn es wie 1:2, im Porcellanofen, und wenn es wie 1:3, im Gebläseofen, eine zusammenhängende Masse.

Kieselsäure und Thonerde.

225. **Kieselsäure und Eisenoxydul** erhält man verbunden, wenn man Hammerschlag (Eisen, welches an der Luft verbrannt ist und aus Eisenoxyd, verbunden mit Eisenoxydul, besteht) mit so viel Eisenfeile mengt, dafs das darin enthaltene Eisenoxyd sich in Eisenoxydul umändert und mit Kieselsäure zusammenschmilzt. Ich werde bei der Darstellung des Eisens und Kupfers drei gut krystallisirte Verbindungen anführen, in denen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 2:1, wie 1:1 und 1:2 sich verhält. Diese Verbindungen schmelzen schon vor dem Löthrohre, und wenn in dem Gemenge der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure sich

Kieselsäure und Eisenoxydul.

wie 1:4 und 1:3 verhält, kann man es noch leichter geschmolzen erhalten.

Kieselsäure und Manganoxydul.

226. Kieselsäure und Manganoxydul. Man erhält die verschiedenen Verbindungen, wenn man Kieselsäure mit reinem Mangansuperoxyd in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel erhitzt. Das sechstel-, drittel- und zweidrittel-kieselsaure Manganoxydul schmelzen sehr leicht, die beiden letzten Verbindungen schon vor dem Löthrohre; sie krystallisiren beim Erkalten. Das einfach-kieselsaure Salz schmilzt schwerer.

Kieselsäure und Bleioxyd.

227. Kieselsäure und Bleioxyd. Das drittel-kieselsaure Bleioxyd, $\dot{P}b^3\dddot{S}i$, erhält man zuweilen durch langsames Erkalten in schönen gelben Krystallen. Zweidrittel-, einfach- und doppelt-kieselsaures Bleioxyd schmelzen leicht; man erhält sie daher leicht durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile, aber nie krystallinisch. Das vierfach-kteselsaure Bleioxyd bedarf einer höheren Temperatur zum Schmelzen.

Kieselsaure Doppelsalze

sind zähflüssig,

krystallisiren schwer,

228. Diese kieselsauren Verbindungen lassen sich zusammenschmelzen, und es entstehen daraus theils bestimmte chemische Verbindungen, theils, wenn man eine derselben im Ueberschufs zugesetzt hat, löst sich diese in der geschmolzenen Masse auf; dasselbe findet mit der Kieselsäure Statt. Die Verbindungen, welche Kali oder Thonerde enthalten, sind so zähflüssig, dafs beim Erkalten weder die Verbindung selbst krystallisirt, noch bei einer Auflösung der aufgelöste Körper sich in Krystallen aussondert; nur wenn man sehr langsam mehrere Wochen hindurch eine solche Verbindung erkalten läfst, erhält man zuweilen Krystalle. Den Feldspath kann man nur glasig, ohne Spur von Krystallisation, bei den gewöhnlichen Schmelzprocessen erhalten, selbst wenn man ihn mehrere Tage hindurch bei der Temperatur, wobei er fest wird, erhält; in den Wänden von Schmelzöfen jedoch, worin die Erkaltung noch langsamer Statt findet, hat man ihn in Krystallen erhalten. Beim Zusammenschmelzen solcher Massen ist es daher unmöglich, zu bestimmen, ob

man eine bestimmte Verbindung oder eine erstarrte Auflösung hat.

Die Verbindung zweier kieselsauren Salze schmilzt stets bei einer niedrigeren Temperatur, als die mittlere der Schmelzpunkte jeder einzelnen ist, so wie z. B. ein Gemenge von kohlensaurem Natron und Kali bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt, als jedes einzelne Salz; setzt man daher zu einer schwer schmelzbaren kieselsauren Verbindung einen Zusatz von einer leicht schmelzbaren, so schmilzt sie bei einer niedrigeren Temperatur, als vorher.

schmelzen leichter als die einfach kieselsauren Salze,

Auf dieselbe Weise kann man die Verbindungen, welche kurz vor dem Erstarren dünnflüssig sind, und die daher leicht krystallisiren, durch einen Zusatz von einer zähflüssigen Verbindung mehr oder weniger zähflüssig machen.

Kieselsaure Kalkerde oder kieselsaures Eisenoxydul krystallisiren beim Erkalten. Setzt man kieselsaures Kali hinzu, so verlieren sie diese Eigenschaft durchaus; ein Zusatz von kieselsaurer Thonerde vermindert sie bedeutend. Erhitzt man kieselsaures Kali oder Natron längere Zeit hindurch, so entweicht Kali oder Natron; waren andere Basen zugleich in der Verbindung, so nimmt eine solche Verbindung beim Erkalten oft ein krystallinisches Gefüge an.

Kieselsaures Kali und Natron ist, wie ich angeführt habe, in Wasser löslich und wird durch Säuren zersetzt. Eben so verhalten sich die Säuren gegen kieselsaure Kalkerde. Die Doppelverbindungen der kieselsauren Kalkerde und kieselsauren Alkalien dagegen werden, besonders wenn sie einen Ueberschufs an Kieselsäure enthalten, nicht von den Säuren angegriffen.

werden durch Säuren schwierig zersetzt.

Wie man diese Eigenschaften der kieselsauren Verbindungen bei der Darstellung des Glases berücksichtigen mufs, wird man am besten aus der Aufzählung der verschiedenen Glassorten sehen.

Glas aus Kieselsäure, Kali und Kalkerde.

229. Glas aus Kieselsäure, Kali und Kalkerde. Wendet man zur Darstellung des Glases reine Materialien an, wie dieses im hohen Grade in verschiedenen Glashütten von Böhmen und Schlesien, in der Spiegelfabrik zu Neustadt u. s. w. geschieht, so erhält man ein Glas, welches sich vor allen übrigen durch vollkommene Farblosigkeit und einen schönen Glanz auszeichnet. Das Verhältnifs des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen ist bei den ausgezeichnetsten Glassorten wie 4:1, des Sauerstoffs der Kalkerde zu dem des Kali's wie 1:$\frac{2}{3}$ bis 1. Das Spiegelglas, welches nach der letzteren Angabe zusammengesetzt ist, besteht nach einer Analyse aus 60 Th. Kieselsäure, 25 Th. Kali und 12,5 Th. Kalkerde. Eine ähnliche Zusammensetzung hat das Crownglas.

Böhmisches, Crownglas.

Glas aus Kieselsäure, Natron und Kalkerde.

230. Glas aus Kieselsäure, Natron und Kalkerde. Das französische Fensterglas (wozu man auf 100 Th. Sand 35 bis 40 Th. Kreide, 30 bis 35 Th. kohlensaures Natron und 180 Th. Glasbruchstücke nimmt) und das Spiegelglas (wozu man auf 100 Th. Sand 14$\frac{1}{3}$ Th. zerfallenen Kalk, 33$\frac{1}{3}$ Th. kohlensaures Natron und 100 Th. Glasbruchstücke nimmt), so wie die gewöhnlichen schönen französischen Glassorten, werden aus diesen reinen Materialien verfertigt. In dem Glase sind 2 bis 4 p. C. Thonerde enthalten, welche durch die Schmelztiegel oder den angewandten Sand hineinkommen. Der Sauerstoff der Basen ist zu dem der Kieselsäure in dem Fensterglase ungefähr wie 1:4, in dem Spiegelglase wie 1:6, und der Sauerstoff der Kalkerde ist zu dem des Natrons in dem Fensterglase wie 1:$\frac{3}{5}$ bis zu 1$\frac{2}{3}$, im Spiegelglase wie 1:4$\frac{1}{2}$. Dieses Glas hat stets einen grünlichen oder bläulichen Schein, welchen man recht deutlich erkennt, wenn man durch dicke Massen hindurch sieht. Theils die Wohlfeilheit des kohlensauren Natrons, von dessen Beimengungen diese Färbungen herrühren, theils die leichtere Schmelzbarkeit, wodurch man es mit Leichtigkeit zu schönen

Französisches Spiegelglas,

Formen verarbeiten kann, ist die Ursache, dafs man dieses Glasgemenge in Frankreich vorzieht, obgleich es, zu Spiegeln angewandt, die Gegenstände, welche man darin betrachtet, etwas farbig zeigt.

Glas aus Kieselsäure, Kali und Bleioxyd.

231. Glas aus Kieselsäure, Kali und Bleioxyd. Das sogenannte Krystallglas, welches in England zur Anfertigung der schönen englischen Glasgefässe (wozu man auf 120 Th. reinen, feinen Sand ungefähr 40 Th. gereinigte Pottasche, 35 Th. Bleiglätte oder Mennige und 12 Th. Salpeter nimmt), das Flintglas, welches zu optischen Instrumenten, und der Strafs, welcher zur Darstellung von künstlichen Edelsteinen angewandt wird, bestehen aus diesen Substanzen. Der Sauerstoff der Basen verhält sich im Krystallglase zu dem der Kieselsäure wie 1:7 bis zu 9. Der Sauerstoff des Kali's verhält sich zu dem des Bleioxyds wie 1:1 bis zu 2,5. Im Flintglase, wie im Strafs, ist der Sauerstoff der Basen zum Sauerstoff der Kieselsäure wie 1:4, und der Sauerstoff des Kali's verhält sich zu dem des Bleioxyds im Flintglase wie 2:3, im Strafs wie 1:3. Je mehr Bleioxyd ein Glas enthält, desto gröfser ist das spec. Gewicht desselben; dieses steigt bis über 3,6, während das des böhmischen Glases nur 2,4 beträgt.

Krystallglas. Flintglas. Strafs.

Das ordinäre Glas.

232. Das ordinäre Glas, Glas aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kalkerde, Magnesia, Kali und Natron. Dieses Glas, das sogenannte grüne Glas, wendet man nur zu wohlfeileren Gegenständen an, zu Bouteillen, Fensterscheiben u. s. w. Es enthält, je nachdem der Ort, wo es dargestellt wird, verschiedene rohe Materialien wohlfeil liefert, verschiedene Basen; man versetzt Sand, den man so rein nimmt, als man ihn haben kann, mit Seifensiederflufs, mit Kalk, welchen man zur Darstellung des Kali's zur Seifenbereitung angewandt hat, mit Asche u. s. w. Ein Glas dieser Art hat man aus 45,6 Th. Kieselsäure, 14,0 Th. Thonerde, 6,2 Th. Eisenoxyd, 28,1 Th. Kalkerde und 6,1 Th. Kali zu-

sammengesetzt gefunden; darnach würde sich der Sauerstoff der Kieselsäure zu dem der Basen wie 2:1 verhalten, und der der Thonerde und des Eisenoxyds würde dem des Kali's und der Kalkerde gleich kommen. Dieses Glas enthält folglich viel weniger Kieselsäure als die übrigen Glasarten.

Die Entglasung.

233. Das grüne Glas, welches weniger Kieselsäure als die übrigen, und wenn das Kali ganz entweicht, doch noch so viel an Basis enthält, dafs zweidrittel- und einfach-kieselsaure Salze sich bilden können, erhält man leicht in dickeren Stücken krystallinisch (entglast, sogenanntes Réaumursches Porcellan), wenn man es, in Quarzpulver eingepackt, in dem Porcellanofen, während Porcellan gebrannt wird, stehenl äfst. Manchmal wird ein solches Glas auch dadurch krystallinisch, dafs die Krystallisationskraft einiger darin enthaltenen Verbindungen, wenn die Masse sehr lange bei dem Punkt erhalten wird, wobei sie anfängt fest zu werden, eine Ausscheidung derselben aus der zähen Masse bewirken kann.

Erhält man eine Glasmasse kürzere Zeit hindurch bei einer erhöhten Temperatur, so geht Kali oder Natron fort, und die Glasmasse wird schwerer schmelzbar. Glasröhren, welche man längere Zeit vor der Glasbläserlampe erhitzt, kann man nicht mehr zu Kugeln ausblasen und auf ihrer Oberfläche bemerkt man deutlich, dafs das Glas durch die Hitze zersetzt worden ist; dasselbe findet Statt, wenn man durch ein heifses Rohr Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und andern starken Säuren leitet, welche dem Glase Kali entziehen.

Die Glassorten, welche Kali und Kalkerde oder Kali und Bleioxyd enthalten, sind diesem Entglasen weniger unterworfen. Bei der Verfertigung des Glases ist dieses besonders zu berücksichtigen, da ein Glasgefäfs, dessen Oberfläche häufig aufgeheitzt wird, seinen Glanz verliert; aus diesem Grunde hat das geschwungene Fensterglas (das englische) mehr Glanz als das gestreckte (das deutsche).

234. Da die Kieselsäure beim Glasschmelzen sich mit den Basen verbindet, die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien austreibt, und wenn sie überschüssig zugesetzt worden ist, sich vollständig im Glase auflösen mufs, so mufs man, damit das Schmelzen so wenig Zeit als möglich erfordere, die Kieselsäure im feinvertheilten Zustande anwenden. Wendet man reinen Quarz an, wie zum böhmischen Glase, so wird er zuerst geglüht und dann in Wasser geworfen (abgeschreckt), wodurch er in kleine Stücke zerspringt und nachher leicht unter einem Stampfwerk pulverisirt werden kann. Man wird bei einem Glase, wobei man groben Sand oder gröbere Quarzstücke angewandt hat, stets weifse Stellen bemerken, welche von nicht aufgelösten Quarzstücken herrühren. Die Blasen, welche man im Glase in der Regel bemerkt, rühren von Kohlensäure her, die nicht vollständig ausgetrieben worden ist.

Die Kieselsäure mufs als feines Pulver angewandt werden.

Das Fritten.

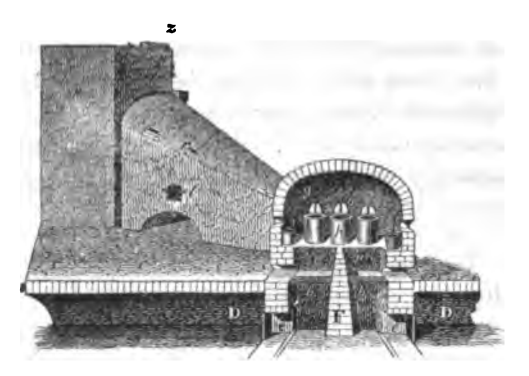
235. Da die Materialien, wie man sie erhält, theils wasserhaltig, theils nafs sind, so werden sie vor dem Schmelzen getrocknet und stark erhitzt. Früher hat man sie in einem eigenen Ofen (Frittofen) so stark erhitzt, dafs sie zusammensinterten, und dann erst in die Schmelztiegel (Glashäfen) gebracht, welches aber, da es unvortheilhaft ist, jetzt in der Regel nicht mehr geschieht.

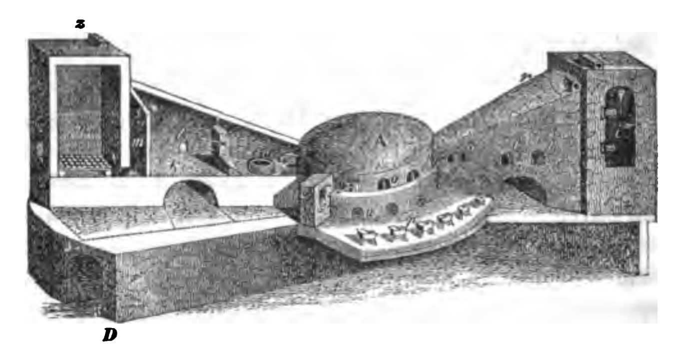
Die Glashäfen.

236. Die Verfertigung der Tiegel, worin das Glas geschmolzen wird, der Glashäfen, geschieht auf der Hütte selbst. Man mengt sehr schwer schmelzbaren Thon, welchen man durch Schlämmen gereinigt hat, mit zu feinem Pulver zerstofsenen oder gemahlenen, unbrauchbar gewordenen Schmelztiegeln, wovon man das anhängende Glas sorgfältig trennt. Die Tiegel werden zuerst längere Zeit an der Luft, dann in einem heifsen Zimmer getrocknet, und zuletzt in einem besondern Ofen ganz allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. Diese Tiegel *h*, welche ungefähr zwei Fufs hoch, und deren Wände drei Zoll stark sind, stehen im Glasofen auf Bänken.

Der in Deutschland gebräuchliche Glasofen.

237. In dem Ofen, welchen ich hier vorzugsweise beschreiben will, stehen auf jeder Bank drei Tiegel; der Zwischenraum zwischen den beiden Bänken ist noch für einen kleineren Tiegel benutzt. Der Schmelzraum selbst bildet ein Oval, welches überwölbt ist. Zwischen den Bänken ist der rectanguläre Feuerraum; die eisernen Roste *b* desselben sind durch eine Zwischenmauer *F* getrennt. Das Brennmaterial wird durch die Oeffnungen *c* auf den Rost geworfen. Durch den langen Kanal *D* kann man unter den Rost *b* kommen und die Roststäbe von unten reinigen;





der Zugang dazu ist mit einer Thür *e* verschlossen, damit der Zug nicht zu stark wird. Durch die Fugen der Thür und durch die Oeffnung *e* kann hinreichend genug Luft zum Brennmaterial hinzuströmen; sollte es aber noth-

nothwendig sein, den Zug zu verstärken, so kann dieses durch Oeffnen der Thüren geschehen. Die Flamme des Brennmaterials schlägt theils durch die Oeffnungen *o* heraus, theils geht sie durch die Oeffnungen *g* in die Flügel des Ofens. Sie erwärmt zuerst die Tiegel *c c*, welche dadurch noch so stark erhitzt werden, dafs Glas darin geschmolzen werden kann; hierauf tritt sie in den Raum *k*, wo sie die rohen Materialien zur Glasfabrication, welche man durch die einer Thür verschliefsbare Oeffnung *l*, mit hineinträgt und herausschafft, entwässert und stark erhitzt; alsdann entweicht sie theils durch die Oeffnungen *r*, theils durch den kleinen Schornstein *x*, theils entweichen die heifsen Gasarten, welche auf diesem Wege bedeutend erkaltet sind, in den Raum *m*, treten durch einen Rost in den Raum *n*, welcher durch die Thür *i* mit Holz gefüllt worden ist, und gehen durch den kleinen Schornstein *z* in die Luft, indem sie die Feuchtigkeit des Holzes mit sich fortnehmen, es also stark austrocknen.

Das Schmelzen

238. Die Erscheinungen, welche beim Erhitzen der Materialien Statt finden, sind natürlich nach der Zusammensetzung derselben verschieden. Jede Hütte hat für bestimmte Glassorten ihre Vorschriften; viele Hütten müssen jedoch mit ihren rohen Materialien wechseln. Eine chemische Untersuchung derselben würde zu weitläufig sein; man füllt daher zuerst einen Hafen mit den neuen Materialien, und ändert die Verhältnisse der Mischung nach den Eigenschaften, welche das Glas zeigt. Die in dem Raume *k* fast bis zum Rothglühen erhitzte Mischung wird in die glühenden Tiegel durch die Oeffnungen *o* getragen; gewöhnlich pflegt man, bis der Tiegel ganz gefüllt ist, zu drei Malen die Mischung einzutragen. Ein grofser Theil der Kohlensäure des Kali's ist schon beim Anheitzen in dem Raum *k* ausgetrieben worden; in dem Hafen wird sie vollständig ausgeschieden. Die Kieselsäure löst sich in den kieselsauren Salzen auf, und auf der Oberfläche des Glases sammelt sich die sogenannte

Glasgalle. Glasgalle an, welche aus Chlorkalium, schwefelsaurem Kali u. s. w. besteht; sie wird mit einem Löffel abgeschöpft.

Anwendung von schwefelsaurem Natron, Hat man statt kohlensaures Kali oder Natron schwefelsaures Natron angewandt, so ist die chemische Zersetzung beim Glasschmelzen etwas zusammengesetzter; man mufs nämlich den schwefelsauren Salzen so viel Kohle zusetzen, dafs schweflichte Säure und Kohlensäure gebildet werden. Die Zersetzung der schwefelsauren Salze erfolgt alsdann durch die Verwandtschaft der Kieselsäure zur Basis und durch die Verwandtschaft der Kohle zum Sauerstoff der Schwefelsäure, wodurch diese in eine Säure verändert wird, welche die Kohlensäure an Verwandtschaft zu den Basen nur wenig übertrifft. Auf dem Fichtelgebirge, wo man diese Methode mit Vortheil anwendet, nimmt man auf 50 Th. Quarz 25 Th. schwefelsaures Natron, 2 Th. Kohle und $5\frac{1}{2}$ Th. Kalk. Wenn man Kochsalz zur Glasmasse hinzusetzt, so kann dieses nur dadurch zerlegt werden, dafs Kieselsäure, Kochsalz und die wassergashaltende Flamme auf einander wirken, wodurch Chlorwasserstoffsäure, welche mit der Flamme entweicht, und kieselsaures Natron gebildet werden. Da jedoch das Chlornatrium schon bei der Rothglühhitze flüchtig ist, so geht der gröfste Theil desselben unbenutzt verloren; enthält die Glasmasse Kali, so bildet sich Chlorkalium und Natron.

von ältem Glase zum Glassatze. Zu der Glasmischung setzt man gewöhnlich noch eine bedeutende Menge altes Glas hinzu; dann mufs man aber stets etwas mehr kohlensaures Alkali zusetzen, weil das Glas beim Umschmelzen Alkali verliert. In manchen Hütten setzt man während des Verarbeitens des Glases altes Glas hinzu, indem auf dem Glase ein Thonring schwimmt; zwischen den Ring und die Wände des Tiegels schüttet man nämlich das alte Glas, und innerhalb des Ringes nimmt man das Glas zur Verarbeitung heraus.

Durch oxydirende Mittel 239. Es ist sehr schwer zu vermeiden, dafs selbst bei den reinsten Materialien das Glas nicht gefärbt er-

scheine; einige dieser Farben kann man wegnehmen. Eine Quantität Eisen, welches als Oxydul das Glas schon stark grün färbt, ist, wenn es in Oxyd verändert wird, darin kaum zu erkennen; häufig ist es auch Kohle, wodurch das Glas verunreinigt wird. Durch einen geringen Zusatz von Braunstein, von arsenichter Säure oder von Salpeter zu der Glasmischung, bewirkt man die Oxydation des Eisenoxyduls oder der Kohle.

entfärbt man das Glas.

240. Hat man Flugasche zu fürchten, wie bei der Feuerung mit Torf, oder die reducirende Wirkung der Flamme, so verfertigt man bedeckte Häfen mit einem Hals zur Seite, welcher bis in die Seitenmauer des Ofens geht.

Bedeckte Häfen.

241. Von der Tiegelmasse löst sich nur sehr wenig in der Glasmasse auf, indem die inneren Wände des Tiegels sich bald mit einer schwer schmelzbaren Verbindung von der Tiegelmasse und Glasmasse überkleiden. Springt ein solcher Tiegel, oder bemerkt man, dafs Glas aus dem Tiegel läuft, so ist er zum weitern Gebrauch untauglich; man zertrümmert ihn dann, indem man mit Brechstangen von oben durch die Oeffnungen *o* darauf stöfst. Der Ofen wird alsdann an einem der beiden Enden aufgebrochen, für welchen Zweck man ein besonderes Gewölbe, das Hafenthor, worin die Oeffnungen *n* sich befinden, und das durch eine Linie in der Zeichnung angegeben ist, angebracht hat; durch dieses wird ein neuer glühender Tiegel in den Ofen geschoben, und alsdann das Gewölbe wieder zugemauert.

Wann man die Häfen wechselt.

242. Um die Gasblasen auszutreiben, und damit die Kieselsäure, der Quarz oder der Sand, sich vollständig auflöst, mufs man beim Schmelzen des Glases eine höhere Temperatur anwenden, als beim Verarbeiten desselben, wozu man die Temperatur so weit sinken läfst, dafs das Glas etwas dickflüssig wird. Die Verarbeitung des Glases beruht darauf, dafs man es bei einem bestimmten Zustande der Zähflüssigkeit, welcher von der

Verarbeitung des Glases.

Temperatur abhängt, zu den dünnsten Blättchen und Fäden ausdehnen kann, ohne dafs es abbricht, zerreifst oder zerplatzt; in diesem Zustande kann man es zu jeder beliebigen Form biegen und dehnen, wie Leder schneiden, und ausblasen. Beim Ausblasen hat der Arbeiter insbesondere darauf zu achten, dafs die Erkaltung so Statt findet, wie er es für das Ausblasen der einzelnen Theile bedarf. Jedes Zuströmen der Luft, welches gewöhnlich von unten geschieht, erkaltet den Theil, welcher dadurch getroffen wird, daher mufs der Arbeiter stets die Glasmasse drehen; jeder dünn ausgezogene Theil erkaltet rascher, verliert also früher den zähen Zustand, als der dickere. Beim Ausziehen und Ausblasen spinnt das Glas sich daher stets von dem stärkeren, länger warm bleibenden Theile ab.

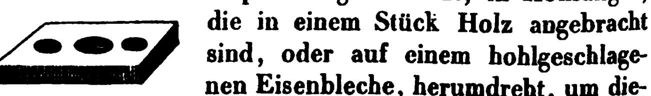
Von vier Gegenständen: von den Glasröhren, Flaschen, vom Fenster- und Spiegelglase, will ich die Darstellung anführen; von dieser wird man leicht auf die Art, wie andere Gegenstände verfertigt werden, schliefsen können.

Verfertigung von Glasröhren,

243. Die Pfeife, deren sich der Arbeiter bedient, besteht aus einem Mundstück *a*, einem hölzernen Mittelstück



b, und aus einem eisernen Rohr *c*, dessen vorderes Ende, woran sich das Glas ansetzt, in einer dickeren Kugel sich endigt. Durch die Oeffnung *o* des Ofens taucht er die Spitze der Pfeife in den Tiegel; an die erwärmte Spitze setzt sich etwas Glas an. Zu kleineren Gefäfsen taucht er die Spitze nur einmal ein, für gröfsere mehrere Male, indem er zwischen jedem Eintauchen das Glas, welches sich an die Spitze angesetzt hat, in Höhlungen,



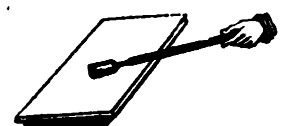
die in einem Stück Holz angebracht sind, oder auf einem hohlgeschlagenen Eisenbleche, herumdreht, um diesem Glase die zum Ausblasen nöthige Form zu geben

und zugleich es etwas zu erkalten. Will er hohle Glasröhren verfertigen, so bläst er bei dieser Operation ein wenig in das Rohr hinein, wodurch eine kleine Höhlung inwendig gebildet wird. Hat durch dieses Herumdrehen nach dem letzten Eintauchen die angesetzte Glasmasse die richtige Form erhalten, so hält er sie in die aus dem Loche *o* herausschlagende Flamme; ist sie gehörig erhitzt, so bläst er noch ein wenig hinein, hält die Pfeife perpendiculär, ein Gehülfe klebt einen eisernen Stab, an den er ein wenig Glas sich hat ansetzen lassen, unten an die Kugel an, und beide entfernen sich im langsamen Schritt von einander. Sollen die Röhren einen Durchmesser von $\frac{1}{3}$ Zoll und darüber haben, so muſs während des Ziehens fortdauernd hineingeblasen werden. Beim Ausziehen verengt sich die Kugel zuerst in der Mitte zu einem engen Kanal; dort wird sie aber, da die Masse in dieser Stelle geringer ist, von der umgebenden Luft erkaltet, und bei dem weiteren Ausziehen spinnt



sich Glas von den beiden dicken, weichen, langsamer erkaltenden Enden ab. Die fertigen Röhren legt man neben einander auf den Boden, und zerschneidet sie in kleinere Stücke; denn man erhält auf diese Weise z. B. Thermometerröhren von 100 Fuſs Länge. Da das gleichmäſsige Abspinnen, also auch der gleichmäſsige innere Durchmesser, von der Abkühlung des Glases durch die Luft abhängt, so muſs das Ausziehen unter fortdauerndem Herumdrehen geschehen; ganz zu vermeiden ist es jedoch nie, daſs nicht ein Glasrohr an verschiedenen Stellen ungleich ausfalle, da jeder ungleiche Luftzug in der Hütte eine ungleiche Erkaltung bewirkt.

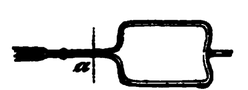
244. Um eine Flasche zu verfertigen, bläst sich der Arbeiter auf ähnliche Weise eine Kugel; diese bläst er, **einer Flasche,**



indem er sie fortdauernd auf einem Stein herumrollt, zu einer



gröfsern aus, beitzt sie wieder auf, und bläst sie in einer Form von Thon aus, welche die Höhe der Wände der Flasche hat. Indem er dabei zugleich die Pfeife etwas herunterstöfst, bildet er die abgerundeten oberen Kanten derselben. Mit dem vorderen Ende eines Eisenblechs macht er die untere Vertiefung, und mit der ebenen Fläche desselben macht er den unteren Rand so eben, dafs die Flasche gut stehen kann; alsdann legt er die Flasche auf den Stein, ritzt mit einem



Eisen den Hals bei *a*, oder, je nachdem man ihn kürzer oder länger haben will, tiefer oder höher, und schlägt gelinde an die Pfeife, wodurch die Flasche bei *a* abbricht. Hierauf klebt er in der untern Vertiefung mit etwas heifsem Glase ein eisernes Rohr an, hält das abgesprengte Ende ins Feuer, und mit dem runden Ende des ausgeschnittenen Eisenblechs legt er den Rand der Flasche um. Soll dieses Ende, wie bei den Weinflaschen, einen Ring erhalten, so nimmt er an einem krummen Haken etwas Glas aus dem Hafen heraus, und wenn dieses so zähe geworden ist, dafs es sich wie ein Faden von der Glasmasse abspinnt, so läfst er diesen auf den Hals der Flasche, welche herumgedreht wird, herabsinken.

Verfertigung von Fensterglas.

245. Um Fensterglas zu verfertigen, taucht der Arbeiter die Pfeife mehrere Male in den Hafen; nach dem letzten Male bläst er ein wenig in das Rohr hinein. Zwischen jedem Male rollt er das sich ansetzende Glas in Lö-



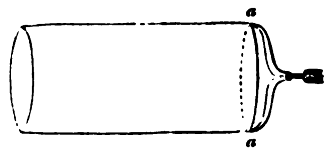
chern, welche in einer Holzplatte angebracht sind und fortdauernd nafs erhalten werden müssen, herum, um die nöthige Form zu bekommen; dabei

trennt er so viel als möglich das Glas mit einem ausgeschnittenen Eisenbleche von der Pfeife, so dafs diese durch einen Hals mit der eigentlichen Glasmasse zusammenhängt. Alsdann erwärmt er die Glaskugel, hält sie über seinen Kopf, und bläst unter fortdauerndem Herumdrehen sehr stark hinein. Dadurch, dafs der obere Theil der Glaskugel durch seine Schwere sich niedersenkt, das Ausblasen also hauptsächlich nach der Seite geschieht, kann er derselben den gehörigen Querdurchmesser geben. Darauf kehrt er das Rohr sogleich um, so dafs das Glas nach unten gekehrt ist, und schwingt es stark; das Glas dehnt sich alsdann der Länge nach aus. Er hält es nun wieder in's Feuer und schwingt es sehr stark, wodurch es die gehörige Länge erhält. Der Gehülfe klebt alsdann etwas sehr heifses Glas an den äufsersten Punkt *a*, welcher dadurch so heifs wird, dafs, wenn der Arbeiter dieses Ende gegen die Flamme hält und entweder in das Rohr bläst, oder es auch nur zuhält, der Druck der Luft in der Kugel das Glas zu einer Oeffnung ausbläst; diese Oeffnung wird, indem das weiche Glas mit einer Scheere rund herum abgeschnitten wird, erweitert. Das vordere Ende hält der Arbeiter alsdann wieder in's Feuer und schwingt es nochmals, so dafs dadurch ein Cylinder gebildet wird; diesen trennt er von der Pfeife, indem er etwas gelinde hinten darauf schlägt.

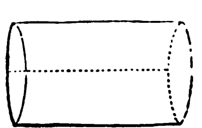


Der Cylinder wird zur Seite gelegt und ein neuer angefangen. Ein anderer Arbeiter nimmt den erkalteten

Cylinder, dreht ihn, indem er ihn auf ein gebogenes heifses Eisen legt, welches auf einem Bock befestigt



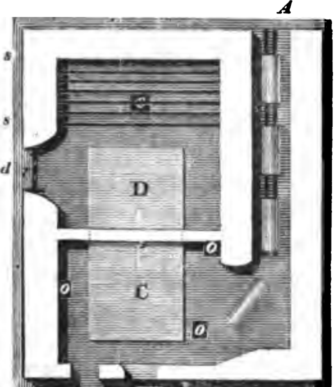
ist, um seine Axe herum, und berührt die erhitzte Linie *a a* mit einem nassen Finger; der Cylinder springt alsdann nach dieser Richtung ab, und der Kopf wird wiederum eingeschmolzen.



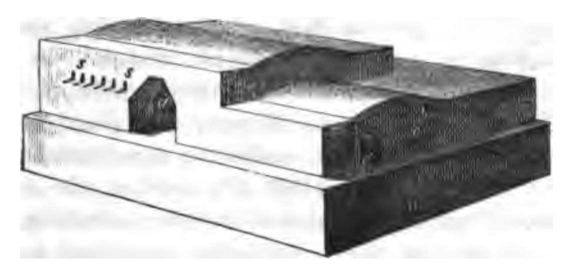
In dem Cylinder selbst fährt er darauf mit einem etwas gebogenen heifsen Eisen nach der punktirten Linie auf und nieder, schneidet diese Linie an einer Stelle mit einem spitzen Stein an, und berührt sie mit einem feuchten Finger; der Cylinder springt alsdann nach dieser Linie auf.

Der Plättofen.

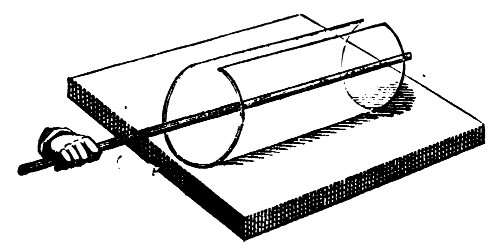
Wenn eine gewisse Anzahl aufgesprengter Cylinder

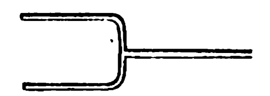


(3 Tage wird gewöhnlich geblasen) fertig geworden ist, so wird der Plättofen angeheitzt. Das Holz wird durch die Oeffnung *n* hineingeworfen; die Flamme schlägt durch die Oeffnungen *O O' O'* in den Plättraum, und durch die Oeffnung *O''* in den Kühlraum. Der Abzug der heifsen Luft findet durch den Kanal *A*, durch die Oeffnung *b*, durch die Arbeitsöffnungen *d* und *c*, und durch die Oeffnung *e* Statt, welche, wenn die Hitze nicht zu grofs ist, verschlossen bleibt. Hat der Ofen die Hitze, wobei das Glas weich wird, erreicht, so verschliefst man die Oeffnung des Kühlraumes *O''*. Durch den Kanal *A* werden alsdann hinter einander so viel Cylinder als möglich nach vorn zum Plättraum vorgeschoben, damit sie allmählig erwärmt werden.



Dieser Kanal steht durch ein Gewölbe mit dem Plättraum in Verbindung. Auf einen ebenen Stein *C* wird eine dicke Glasplatte gelegt, und in das Feuer schüttet man etwas feingemahlenen Gyps, welcher durch den Zug in den Ofen gerissen wird und die Platte bestäubt, wodurch das Anhaften des Glases an derselben verhütet wird. Diese Platte bleibt, so lange man plättet, liegen, um eine reine und ebene Unterlage zu haben. Mit einer Stange holt der Arbeiter, welcher vor der Oeffnung *c* steht, aus dem Kanal *A* durch das Gewölbe einen Cylinder heraus, legt ihn zuerst zwischen die Löcher $O' O'$, und nachher auf die Glasplatte, und breitet ihn alsdann mit der Stange, indem er rechts und links die Seiten umlegt, aus; darauf nimmt er das Plättholz, fährt damit über das Glas mehrere Male auf und nieder, so dafs es dadurch ganz eben wird, und schiebt dann die Glasscheibe durch das Gewölbe *i*, welches sehr niedrig ist, in den Kühlofen auf die Platte *D*. Ein anderer Arbeiter, welcher vor der Oeffnung *d* steht, fafst hierauf mit einer Gabel die Glasplatte, wenn sie





so stark erkaltet ist, dafs sie nicht mehr weich ist, und stellt sie senkrecht; die ersten Scheiben lehnt er an die Mauer, und die folgenden an die eisernen Rahmen *ss*, welche in dem Kühlofen stehen. Wenn der Ofen gefüllt ist, werden alle äufsere Oeffnungen zugemauert, damit der Ofen allmählig vollständig erkalte. Ist dieses geschehen, so nimmt man die nun fertigen Platten heraus.

Verfertigung von Spiegeln.

246. Das Gemenge zum Spiegelglas wird zuerst in den Häfen geschmolzen, und das Glas wird daraus in vierkantige Giefshäfen, worin die für eine Platte hinreichende Menge Glas hineingeht, übergeschöpft. Den Ofen verschliefst man darauf, und läfst es darin so lange erkalten, bis es den gehörigen Grad der Zähigkeit erlangt hat. Dann wird der Hafen aus dem Ofen heraus genommen, und das Glas auf eine Tafel von Bronze ausgegossen, auf welche man zwei vierkantige Stangen, von der Länge der Tafel, gelegt hat; durch die Entfernung der Stangen von einander bestimmt man die Breite, und durch die Dicke derselben, welche wenigstens $\frac{1}{3}$ Zoll sein mufs, die Dicke der Glastafel. Auf diesen Stangen bewegt man einen hohlen, schweren, metallenen Cylinder, wodurch, da die Oberfläche der Tafel vollkommen eben war, das Glas an allen Stellen dieselbe Dicke und eine ebene Oberfläche erhält. Die Glastafel wird darauf in den Kühlofen geschoben, und man fährt dann sogleich mit dem Giefsen anderer Platten fort. Sowohl der Kühlofen, als die bronzene Tafel, werden vor dem Giefsen bis zur gehörigen Temperatur erhitzt. Wenn man die Platten, wovon bis zu sechs gewöhnlich gegossen werden, in den Kühlofen hineingebracht hat, so verschliefst man ihn sorgfältig, damit er sehr langsam erkalte. Die Spiegelplatten werden darauf vermittelst eines Diamants beschnitten, und wenn Fehler im Glase vorhanden sind, so werden die fehlerfreien Stücke ausgeschnitten. Gröfsere Stücke kittet man mit Gyps auf einen Tisch, klei-

nere auf eine Steinplatte, auf welcher ein Kasten befestigt ist. Die kleinere Platte legt man auf die gröfsere, schüttet zuerst groben angefeuchteten Sand zwischen beide und bewegt die obere Platte. Wenn die gröbsten Unebenheiten weggeschliffen sind, nimmt man feineren Sand; darauf kehrt man die Platten um und verfährt mit der andern Seite auf dieselbe Weise. Die Platten, die dadurch eine ebene Oberfläche erhalten haben, werden mit Smirgel, den man sehr nafs hält, weiter gegen einander abgeschliffen, indem man die gröfsere auf einen Tisch legt. Zuletzt werden sie mit Colcothar (Eisenoxyd, s. Eisen) vermittelst eines schweren hölzernen Polirkissens, das unten mit Filz überzogen ist und mit Metallplatten beschwert wird, polirt. Die Belegung mit Amalgam wird beim Quecksilber angeführt werden.

Abkühlung der geblasenen Gegenstände.

247. Läfst man das Glas rasch erkalten, und bleibt insbesondere das Innere einer Glasmasse noch weich, während die äufsere Hülle schon fest wird und sich bedeutend abgekühlt hat, so ist nach dem vollständigen Erkalten, da die innere Masse sich noch zusammenzog, während die äufsere Hülle sich schon zusammengezogen hatte, die Glasmasse in einem gespannten Zustande, welches man insbesondere aus dem Verhalten eines solchen Glases gegen das polarisirte Licht sieht. Erleidet ein solches Glas durch Erwärmung eine etwas gröfsere Spannung, so springt es sogleich. Am besten kann man diesen gespannten Zustand hervorbringen, wenn man Tropfen von schmelzendem Glase in Wasser fallen läfst. Bricht man die Spitze, welche sich beim Abfallen des Tropfens von der schmelzenden Glasmasse gebildet hat, ab, so zerspringt die ganze Kugel zu einem feinen Staube. Kleine Kugeln, welche der Glasbläser aus dem Hafen nimmt, um die schmelzende Glasmasse zu untersuchen, und die er ein wenig ausbläst und darauf rasch erkalten läfst, zerspringen, wenn man ein kleines Steinchen hineinwirft. In diesen Fällen ist die Spannung so stark, dafs, wenn sie nur um ein wenig vermehrt wird, die

Cohäsionskraft dadurch überwunden wird; so wie bei einem Tuche, welches so stark angespannt wird, dafs es fast zerreifsen möchte, der unbedeutendste Einschnitt hinreichend ist, dafs es augenblicklich zerreifst. Dagegen kann man eine grofse Kraft auf dasselbe Glas wirken lassen, ohne dafs es springt, wenn dadurch die Spannung vermindert wird; so kann man z. B. auf die Kugeln schlagen, ohne dafs sie zerspringen.

Es müssen aus diesem Grunde alle Glasgeräthschaften von der Rothglühhitze an ganz langsam bis zur gewöhnlichen Temperatur erkalten; dieses geschieht entweder in Oefen, welche man bis zur Rothglühhitze erhitzt, und welche man, wenn sie mit dem Glase gefüllt sind, zumauert, damit die Erkaltung sehr langsam Statt finde, oder indem man von einer heifsen Stelle des Ofens die Glasgefäfse, welche man in thönerne Behälter einfüllt, allmählig zu einer kälteren fortschiebt.

Warum dickes Glas beim Erwärmen springt.

248. Das Glas ist, wie ich schon angeführt habe, vollkommen elastisch; überschreitet man, indem man es zu stark biegt, die Grenze der Elasticität, so zerspringt es. Je dünner eine Stange eines vollkommen elastischen Körpers ist, um so mehr kann man sie, ohne dafs sie zerreifst, biegen. Ausgesponnenes Glas kann man zu einem Ring zusammenbiegen. Erwärmt man einen Faden des ausgesponnenen Glases, so sieht man deutlich, wie er sich biegt, indem die Seite desselben, welche zuerst erwärmt worden ist, sich mehr ausdehnt, als die entgegengesetzte. Findet eine solche Ausdehnung an der einen Seite einer dicken Stange oder dicken Glasplatte Statt, so wird auf eine ähnliche Weise, wie beim Biegen, die Stange oder die Platte zerbrochen. Zu chemischen und andern Versuchen, bei denen ein rascher Temperaturwechsel nicht zu vermeiden ist, mufs man daher stets sehr dünnes und sehr gut abgekühltes Glas nehmen. Es ist also sehr zweckmäfsig, wenn man vor dem Gebrauche gläserne Gefäfse dadurch probirt, dafs man sie in kochendes Wasser legt.

Chemische Eigenschaften des Glases.

249. Für chemische Versuche mufs das Glas weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen werden; man versucht daher, ob Wasser oder Salzsäure, welche man eine Zeit lang in gläsernen Gefässen hat kochen lassen, einen Rückstand beim Verdampfen auf Platinblech lassen.

Mit dem Diamant wird es gespalten.

250. Worauf das Spalten des Glases mit dem rohen Diamant beruht, habe ich schon früher angeführt, (s. Bd. I. 1. Kohle). Man lässt ihn so fassen, dafs die Mitte der gekrümmten Kante zweier Flächen in der Fortsetzung des Schaftes der Fassung liegt, damit, wenn man den Schaft perpendiculär hält, die Kante in das Glas einschneidet. Der Diamant selbst wird in einen vierkantigen Rahmen eingefafst, dessen breitere Seitenwände mit der krummen Kante des Diamants parallel sind, und worin der Schaft sich etwas dreht; durch die letztere Vorrichtung kann man, wenn man ihn an einen Kreis andrückt, runde Glasplatten ausschneiden. Um nach einer geraden Richtung das Glas zu spalten, legt man den Diamant an ein Lineal.

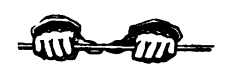


Wie man runde Löcher macht.

251. Runde Löcher kann man in Glasgefäfsen entweder dadurch anbringen, dafs man kleine Blasen mit einem spitzen Hammer aufschlägt, oder dafs man eine scharfe dreikantige Feile mit Terpenthinöl benetzt, damit das Glas anbohrt und die Oeffnung bis zu einer beliebigen Weite vergröfsert, oder indem man mit einem hohlen Cylinder von Kupferblech, welchen man vermittelst eines Drehbogens rasch um seine Axe drehen kann, ein Loch mit Smirgel einschleift.

Das Abbrechen der Glasröhren.

252. Will man Glasröhren abbrechen, so macht man mit einer dreikantigen Feile oder einer Stahlklinge, an welche man eine hakige Schärfe geschliffen hat, einen Einschnitt, setzt die Nägel der beiden Daumen auf die dem Strich entgegengesetzte Seite des Glases, und drückt sie, indem man das Glas zugleich der Länge nach zieht, gegen das Glas.



Das Sprengen

253. Um Retortenhälse abzusprengen, windet man um den Hals einen mit Terpenthinöl getränkten Faden und zündet ihn an; berührt man die heifse Stelle mit einem nassen Finger, oder giefst man Wasser darauf, so springt das Glas dort ab. Gewöhnlich mufs man sich jedoch der Sprengkohlen bedienen. Diese verfertigt man, indem man 1 Th. Gummi Arabicum und 1 Th. Gummi Traganth so lange mit heifsem Wasser stehen läfst, bis man eine schleimige Masse erhalten hat. Gummi und Wasser müssen zusammen 10 Theile betragen; dazu setzt man $\frac{1}{4}$ Benzoëharz, welches man in so wenig als möglich Alkohol aufgelöst hat, und dann so viel aufs feinste gepulverte Kohle von Laubholz (am besten Kohle aus einer Pulverfabrik), gewöhnlich 10 bis 12 Theile, bis man eine zusammenhängende Masse erhält, welche man sorgfältig durchknetet und durch Rollen in Cylinder von der Dicke eines Federkiels formt. Mit einer dreikantigen Feile macht man zuerst einen Einschnitt, legt alsdann die glimmende Spitze der Kohle, ein wenig entfernt von diesem Einschnitt, in die Richtung, wohin man den Sprung leiten will, und nähert sie sehr langsam dem Einschnitt, worauf der Sprung ungefähr so weit geht, wie das Glas erwärmt worden ist; dann legt man wiederum in einer kleinen Entfernung von dem Ende dieses Sprunges die Kohle an das Glas und nähert sie dem Sprunge. Man kann, indem man diese Operation wiederholt, mit der gröfsten Sicherheit die Richtung des Sprunges leiten.

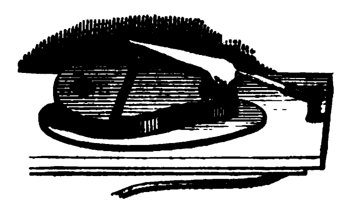
mit der Sprengkohle.

Biegen der Glasröhren.

254. Glasröhren, welche über der Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge noch weich werden, biegt man am bequemsten über derselben; stärkere Glasröhren umgiebt man mit glühenden Kohlen, und biegt sie, wenn sie weich geworden sind, langsam.

Die Glasbläserlampe.

255, Der Glasbläserlampe bedient man sich, um aus Glasröhren eine grofse Anzahl von Apparaten zu verferti-



gen. Sie wird aus verzinntem Eisenblech verfertigt, hat eine Länge von 7 Zoll, ist $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch, und steht auf einem Teller von Eisenblech. Der Docht liegt in einer ovalen Tülle, wodurch er gleichfalls oben oval wird; der längere Durchmesser desselben beträgt ungefähr $1\frac{1}{4}$ Zoll, und der kürzere $\frac{3}{4}$ Zoll. Man verfertigt ihn aus Baumwollengarn, welches man zusammenlegt; damit es nicht aus einander geht, bindet man es lose mit Zwirnfäden zusammen. Als Brennmaterial wendet man am bequemsten gereinigtes Rüböl an. Um das Oel schnell zu entzünden, tränkt man bei jedem Anstecken den Docht oben mit einigen Tropfen Terpenthinöl, welches viel leichtentzündlicher als das Oel ist. Die Flamme kann man entweder in zwei Theile theilen, indem man in der Tülle eine Scheidewand anbringt, oder auch ungetheilt lassen. Als Gebläse bedient man sich des Blasebalgs, welchen ich schon beschrieben habe (s. Bd. I., 1. Gebläse). Der Schlauch desselben geht durch die Platte des Arbeitstisches; in diesem Schlauch ist ein gebogenes messingenes Rohr befestigt; und in dieses wird ein Glas- oder messingenes Rohr eingesteckt, dessen vordere Oeffnung ungefähr einen Durchmesser von 10 Linien hat. Wenn an das Glasrohr sich Rufs ansetzt, so nimmt man ein neues und verbrennt den daran haftenden Rufs vor der Lampe, ohne es jedoch weich werden zu lassen, da die Kanten der vorderen Spitze stets scharf bleiben müssen, um einen guten Luftstrom zu geben. Eine gute Flamme leuchtet nur wenig und ist am Ende abgerundet; wenn der Luftstrom nicht einen eigenthümlichen rauschenden Ton erzeugt, so ist sie nicht gut. Zum Ausziehen von Röhren, wie es bei der Analyse organischer Körper vorkommt, und zu kleinern Arbeiten kann man

auch eine gewöhnliche Spirituslampe mit starkem Docht anwenden.

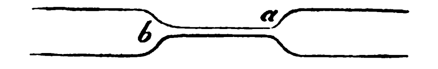
Die Glasröhren, welche man verarbeiten will, reinigt man zuerst von Staub und Feuchtigkeit. Röhren von dickem Glase erwärmt man allmählig, und hält sie zuletzt in den heifsesten Theil der Flamme, welchen man durch einige Versuche, wobei man die verschiedenen Theile der Flamme berücksichtigen mufs, bald auffindet; Röhren von dünnem Glase hält man sogleich hinein.

Das Umlegen scharfer Kanten.

256. Die scharfen Kanten eines Glasrohres nimmt man weg, indem man das Glas bis zum Weichwerden erhitzt; gewöhnlich legt man sie jedoch um, indem man sie bis zum Weichwerden erhitzt und alsdann einen gegen die Axe des Rohres etwas geneigten Metallstift gegen die Kante, unter fortdauerndem Herumdrehen, andrückt.

Das Ausziehen von Röhren.

257. Um an einer oder mehreren Stellen ein Glasrohr enger zu machen, erhitzt man es an dieser Stelle, und zieht es gelinde etwas aus. Will man ein Glasrohr ausziehen, so erwärmt man es, und wenn es weich genug geworden ist, so nimmt man es aus dem Feuer und zieht es aus; das Erhitzen und Ausziehen mufs aber unter fortdauerndem Herumdrehen geschehen. Nimmt man das Glas nicht aus dem Feuer, sondern zieht das Stück *b* weg, so schmilzt das andere Rohr bei *a* ab;

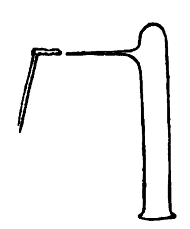


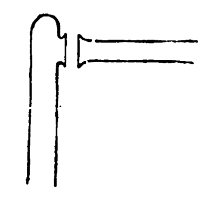
man erhitzt dieses Ende einige Male, und bläst es dazwischen etwas aus, um es rund und gleichmäfsig dick im Glase zu erhalten. Solche an einem Ende zugeblasene Röhren werden am häufigsten zu chemischen Versuchen verwandt. Will man eine Röhre an einem Ende verschliefsen, so löthet man ein kleines Hülfsrohr daran, er-

erwärmt sie nahe am Ende bis zum Weichwerden und zieht sie alsdann aus.

Das Anlöthen.

258. Will man Glasröhren an einander löthen, so erhitzt man die Stelle, wo man die Verbindung machen will, berührt sie mit einem dünnen Hülfsrohr und zieht damit diese Stelle zu einer Spitze aus. Diese Spitze erhitzt man wieder, und bläst so stark in das Glas hinein, dafs sich eine Kugel bildet, welche zerplatzt; indem man nun das dünne Glas der zerplatzten Kugel mit der Feile wegnimmt, erhält man eine runde Oeffnung mit aufgeworfenem dünnen Rande. Eine ähnliche Oeffnung giebt man dem andern Rohre, erhitzt beide Ränder zu gleicher Zeit, und drückt sie auf einander, wenn sie weich geworden sind. Die zusammengelötheten Stellen heitzt man mehrere Male auf und bläst sie dazwischen jedes Mal aus, bis sie vollkommen zusammengeflossen sind.





Das Ausblasen von Kugeln.

259. Will man das Ende eines Rohres zu einer Kugel ausblasen, so schmilzt man das Rohr erst zu, erhitzt alsdann das Ende bis zu einem bestimmten Punkte, nach der Gröfse der Kugel, bis zur Weifsglühhitze, und bläst darauf unter fortdauerndem Umdrehen in kurzen Absätzen die Kugel aus. Will man eine grofse Kugel ausblasen, so erhitzt man einen gröfseren Theil des Endes so lange, bis eine zur Kugel hinreichende Glasmasse sich angesammelt hat. Will man mitten in einem Rohr eine Kugel ausblasen, so erhitzt man an dieser Stelle das Rohr und drückt es dort etwas zusammen, damit sich die nöthige Menge Glas anhäufe, erhitzt sie alsdann bis zum Weifsglühen und bläst sie nun aus. Gewöhnlich bläst man jedoch die Kugel aus einem besonderen weiteren Rohre, indem man es an zwei Stellen *e i*, de-

ren Entfernung der Gröfse der Kugel entspricht, in zwei dünne Röhren auszieht, und an diese, ganz nahe an der Kugel bei *e* und *i*, zwei Glasröhren *a* und *b* anlöthet.

Was die Anfertigung von besonderen Instrumenten und Apparaten, z. B. Thermometern, Barometern u. s. w., anbetrifft, so werde ich diese bei diesen Instrumenten selbst weitläufig anführen.

Das Beinglas.

260. **Beinglas.** Man erhält es, wenn man zum Gemisch für weifses Glas ungefähr 10 p. C. gebrannte Knochen und 8 p. C. Mennige hinzusetzt; die phosphorsaure Kalkerde bildet damit heifs ein durchsichtiges Glas, welches beim Erkalten milchicht wird. Es wird zu Lampengläsern, Thermometerscalen u. s. w. angewandt.

Gefärbte Gläser.

261. **Gefärbtes Glas.** Das Glas löst eine grofse Anzahl Metalloxyde auf, welche darin alsdann als kieselsaure Salze enthalten sind. Kobaltoxyd färbt das Glas blau, Eisenoxydul grün; Kupferoxyd und Chromoxyd geben, besonders das letztere, das schönste grüne Glas, Manganoxyd färbt das Glas violett. Um sicher zu sein, dafs das Manganoxyd sich nicht in Oxydul umändere, setzt man zur Glasmischung etwas Salpeter hinzu. Ein Gemenge aus gleichen Theilen Kobaltoxyd und oxydirtem Eisen färbt das Glas schwarz. Wenn man ein an Bleioxyd reiches Krystallglas mit Zinnoxyd und einer Goldauflösung eindampft und schmilzt, und die daraus geblasenen Gegenstände in der Flamme wieder aufheitzt, so erhält man Purpurglas, Rubinglas (s. Bd. II. 2. Goldpurpur). Kupferoxydul färbt das Glas sehr intensiv roth; dieses letztere Glas wendet man deswegen insbesondere als dünnen Ueberzug an. Man schmilzt nämlich in einem Tiegel gewöhnliches Bleiglas, in einem andern ein Bleiglas, wozu man 2½ p. C. Kupferoxydul und 2½ p. C. Zinnoxydul hinzusetzt, taucht die Pfeife zuerst in das kupferoxydulhaltende Glas, darauf in das gewöhnliche Glas, und bläst alsdann das Glas zu den Gefässen aus, welche man verfertigen will; den rothen Ueberzug kann man an einzelnen Stellen wegschleifen und so das Glas verzieren. So lange noch Zinnoxydul im Glase vorhanden ist, wird, wenn Sauerstoff

Rothes Ueberfangglas.

der Luft Zutritt hat, dieses oxydirt und nicht das Kupferoxydul. Mengt man mit dem gewöhnlichen weifsen Glassatz Kohle oder eine Substanz, die Kohle giebt, so erhält man beim Schmelzen desselben nach dem Erkalten ein braungelbes Glas, welches, schwach erhitzt, dunkel wird und zuletzt schwarz erscheint. Kurz vor der vollkommnen Undurchsichtigkeit läfst es nur die äufsersten rothen Strahlen durch. Bei einer sehr hohen Temperatur und Zutritt der Luft wird es wieder durchsichtig und hell.

Das Einbrennen von Farben.

262. Um Farben auf das Glas einzubrennen, schmilzt man die färbenden Metalloxyde mit sehr leicht schmelzbarem Glase, welches nach der Natur der Metalloxyde verschieden ist, z. B. mit einem Gemenge aus 2 Th. Quarz, $2\frac{1}{2}$ Th. Bleioxyd und 1 Th. Wismuthoxyd, oder, wenn die Farben das Wismuthoxyd und Bleioxyd nicht ertragen, wie dieses beim Kobaltoxyd der Fall ist, mit einem Gemenge von 2 Th. Quarz, $1\frac{1}{2}$ Th. geschmolzenem Borax, $\frac{1}{4}$ Th. Salpeter und $\frac{1}{4}$ Th. reinem kohlensauren Kalk. Die leicht schmelzbaren gefärbten Gläser, welche man so erhält, werden fein pulverisirt, mit Terpenthinöl angerieben und auf ein kieselreiches Glas, am besten auf das sogenannte böhmische Glas, mit dem Pinsel aufgetragen. Das bemalte Glas wird in einer grofsen Muffel vorsichtig erhitzt, so dafs das farbige Glas schmilzt, ohne dafs das andere sich verändert.

Der Strafs.

263. Der Strafs, welchen man erhält, wenn man 300 Th. fein pulverisirten Bergkrystall, 470 Th. Mennige, 163 Th. reines Kali und 22 Th. Borax zusammenschmilzt, sieht, geschliffen, ganz wie der Diamant aus. Wenn er mit verschiedenen färbenden Metalloxyden zusammengeschmolzen wird, so erhält man andere Glasflüsse, welche ganz wie Edelsteine aussehen; mit 1 p. C. Eisenoxyd sieht er aus wie Topas, mit $2\frac{1}{3}$ p. C. Manganoxyd wie Rubin, und mit $1\frac{1}{2}$ p. C. Kobaltoxyd wie Saphir. An ihrer geringen Härte und ihren optischen Eigenschaften, welche die des Glases sind, erkennt man jedoch diese nachgeahmten Edelsteine (Pasten) sehr leicht.

Das Email.

264. Das Email besteht aus einem Bleiglase, dem Zinnoxyd beigemengt ist, welches sich nicht darin auflöst, sondern im flüssigen Glase sich nur suspendirt, und, da es intensiv weifs ist, beim Erkalten eine glasige weifse Masse giebt. Man bereitet es, indem man eine Legirung von 10 Th. Blei mit wenigstens $1\frac{1}{2}$ Th. Zinn beim Zutritt der Luft in einer Muffel oxydirt; 10 Th. des durch Schlämmen von nicht oxydirtem Metall getrennten Oxyds werden mit 5 Th. reinem Sand und 4 Th. kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen und mit sehr wenig Mangansuperoxyd entfärbt. Man trägt das Email auf Kupfer- Gold- und Silberblech auf. Die Zifferblätter der Uhren bestehen aus Kupferblech, welches mit einem solchen Email überzogen ist. Um dieses zu bewerkstelligen, wird das Kupferblech mit verdünnter Salpetersäure gereinigt, darauf das Email in dem Zustand eines feinen Sandes von fast gleichem Korn, welchen man erhält, wenn man das Email pulverisirt und das Feine abschlämmt, aufgetragen, und, nachdem es sorgfältig durch gelindes Erwärmen getrocknet worden ist, in einer Muffel aufgebrannt; auf der ganzen Oberfläche wird alsdann noch einmal ein feinkörnigeres Email aufgetragen. Sind einige Stellen unbedeckt geblieben, so werden diese zuerst, mit Salpetersäure gereinigt, dann mit dem abgeschlämmten Email zugedeckt und noch einmal gebrannt. Um die Zahlen und Schrift aufzutragen, oder überhaupt Farben einzubrennen, bedient man sich ähnlicher, durch Metalloxyde gefärbter, leicht schmelzbarer Gläser, wie bei der Glasmalerei.

Das Porcellan, das Steingut, die Fayence, die Töpfergeschirre, die Ziegelsteine.

Plasticität des Thons.

265. Wenn reiner Thon mit Wasser angefeuchtet wird, so besitzt er in einem hohen Grade die Eigenschaft der Bildsamkeit, der Plasticität, und man kann ihn, ohne dafs er zerreifst, zu dünnen Platten durch einen geringen Druck ausdehnen, mit der Hand, wie man will, formen, in Formen eindrücken, schneiden und abdrehen, die ein-

zelnen Stücke kann man durch Zusammenkneten zu einer Masse vereinigen oder mit Thon zusammenkleben. Er bietet also mehr Eigenschaften zur Verarbeitung dar, wie irgend eine andere Substanz, und vereinigt in dieser Hinsicht die Eigenschaften des Glases bei der Temperatur, wobei es weich ist, und der dehnbaren und schweifsbaren Metalle. Der Thon, welche Form man ihm auch geben mag, giebt, wenn er trocknet, sein Wasser ab, ohne Sprünge zu bekommen, wenn er nämlich durch nichts gehindert wird, sich zusammenzuziehen, und erhält dabei mehr Zusammenhang. Erhitzt man reinen Thon bis zum Rothglühen, so wird die Masse noch fester, ohne dafs jedoch ein Zusammenschmelzen oder Zusammensintern derselben in dem Ofen, worin solche geformte Thongegenstände erhitzt werden, Statt findet. Der gebrannte Thon klebt an der Zunge, und die Gefäfse aus gebranntem Thon lassen Wasser durch. Um ihn wasserdicht zu machen, und ihm eine gröfsere Festigkeit zu geben, überzieht man ihn mit einer Glasmasse, welche man darauf durch eine erhöhte Temperatur zum Schmelzen bringt (Glasur). Der Thon verliert an seiner Bildsamkeit, wenn fremde Substanzen ihm beigemengt sind; enthält er eine Eisenverbindung und wird er schwach gebrannt, so ist er nach dem Brennen roth gefärbt. Das gemeine Töpfergeschirr und die Fayence, so wie die vielen verschiedenen Modificationen von Geschirren, welche zwischen diesen liegen, sind von einander durch die Reinheit des Thons und die Zusammensetzung der Glasur verschieden. Die innere Masse dieser Geschirre zeigt stets einen erdigen Bruch, keine sichtbare Spur von Zusammensinterung oder Zusammenschmelzung; sie klebt an der Zunge. Die Glasur liegt darauf wie ein Blättchen, ohne in die innere Masse zu verfliefsen.

Verhalten desselben

beim Trocknen,

beim Erhitzen.

266. Mengt man mit dem Thon eine Verbindung, welche bei der Temperatur, wobei die Geschirre gebrannt werden, weich wird, z. B. pulverisirten Feldspath, oder würde man zum Thon viel Kalkerde hinzusetzen, dafs eine Verbindung von kieselsaurer Thonerde und Kalk-

Thon, gemengt mit einer schmelzbaren Substanz,

giebt beim Brennen Steingut oder Porcellan.

erde, mit überschüssigem Thon gemengt, entstehen kann, oder kommt ein Thon in der Natur vor, welcher eine hinreichende Menge Kalkerde, oder Kali, oder Eisenoxydul, oder eine ähnliche Basis enthält, so wird beim Brennen eines Geschirrs, welches aus einem solchen Gemenge verfertigt worden ist, der Thon durch die weichgewordene Masse zusammengebacken werden; es wird eine halbdurchsichtige Masse entstehen, auf ähnliche Weise, wie Papier, welches man mit geschmolzenem Wachs getränkt hat, und das nach dem Erstarren desselben durchsichtig bleibt. Ueberzieht man diese Geschirre mit einer Glasmasse, welche in ihrer Zusammensetzung von der dem Thone beigemengten Verbindung nicht sehr verschieden ist, und brennt sie alsdann, so schmilzt die Glasmasse zugleich mit dieser zusammen und verfliefst in die innere Masse, welche einen glasigen Bruch hat, nicht an der Zunge klebt, und eine viel gröfsere Festigkeit als die früher erwähnten Geschirre besitzt, da der Thon durch die Glasmasse ein zusammengeschmolzenes Ganze bildet. Von der Glasmasse darf man nicht zu viel hinzusetzen, damit der Thon noch bequem verarbeitet werden kann und das Geschirr beim Brennen nicht zu weich wird und seine Form verliert; aber auch nicht zu wenig, damit im Ofen die Hitze noch erreicht wird, wobei die Glasmasse so weich wird, dafs sie den Thon vollständig zusammenbackt. Die Masse dieser Geschirre nennt man Porcellan oder Steingut. Vom eigentlichen Porcellan kommen nach der Natur des Thons, der Zusätze und der Glasur, welche man anwendet, verschiedene Sorten vor. Da die Verfertigung des Porcellans am schwierigsten ist, so werde ich diese zuerst abhandeln.

Das Porcellan.

267. Das Porcellan. Der Thon, welcher zum Porcellan angewandt wird, findet sich stets auf primärer Lagerstätte (s. oben pag. 165.); der Thon auf secundärer Lagerstätte giebt nie ein weifses Porcellan. In Berlin wird der Thon von Morl bei Halle verarbeitet: er besteht aus gröfseren und kleineren Quarzstücken und aus dem eigentlichen Thon, welchen man in Berlin Porcel-

lanerde nennt. Vom beigemengten Quarz wird er durch Schlämmen folgendermaßsen getrennt: Auf einem Gerüste steht oben eine Reihe von Bottichen, und unter diesen zwei andere Reihen, so daſs von den oberen die Flüssigkeit in jene zwei unteren abgelassen werden kann. Auf die Kanten von zwei oberen Bottichen stellt man einen kleineren; in diesen wirft man den Thon, weicht ihn mit Wasser an, und läſst dann aus einem Rohr, welches über diese Bottiche an der Decke hinläuft, indem man einen Hahn öffnet, Wasser darauf strömen. Die Masse rührt man alsdann fortdauernd mit einem Hölze um und zerreibt die gröſseren Stücke mit der Hand. Die gröberen Theile setzen sich ab und die leichteren führt das Wasser, welches man durch Oeffnen eines Zapfens abläſst, in den oberen groſsen Bottich. Wenn es darin kurze Zeit, während welcher sich noch die zu groben Theile abgesetzt haben, gestanden hat, so öffnet man einen Zapfen und läſst es in die unteren Bottiche abflieſsen, worin man den Thon sich vollständig absetzen läſst; aus diesen wird er in groſse Behälter gebracht, worin man so viel als möglich durch Absetzenlassen das Wasser fortschafft.

Schlämmen der Porcellanerde.

268. Der Porcellanthon, welchen man aus dem verwitterten Porphyr von Morl durch Schlämmen erhält, besteht in 100 Theilen aus:

Zusammensetzung der Porcellanerde der Berliner Fabrik.

Kieselsäure	71,42
Thonerde	26,07
Eisenoxyd	1,93
Kalkerde	0,13
Kali	0,45*).

*) In dem zersetzten Porphyr bei Morl unterscheidet man deutlich, am besten, wenn man ihn etwas anfeuchtet, die zersetzte Grundmasse, welche weiſs, und den zersetzten Feldspath, welcher gelblich aussieht. Es besteht

Die zersetzte Grundmasse und der zersetzte Feldspath des Porphyrs von Halle.

	die zersetzte Grundmasse aus:	der zersetzte Feldspath aus:
Kieselsäure	87,93	60,68
Thonerde	9,27	37,31
Eisenoxyd	1,20	1,25
Kalkerde	0,27	0,12
Kali	1,53	0,65.

Dieser Thon bedarf nur eines Zusatzes von Feldspath; verarbeitet man jedoch, wie dieses in den Porcellanfabriken in der Nähe von Karlsbad, in Wien und Paris der Fall ist, einen Thon*), welcher nur aus reinem zersetzten Feldspath entstanden ist, so verziehen sich die Geschirre beim Brennen sehr leicht und sind andern Unfällen unterworfen. Man mufs daher so viel Kieselsäure, feingeschlämmten Quarz oder Sand nämlich, zu diesen Thonsorten hinzusetzen, dafs das Gemenge sich der Zusammensetzung des verwitterten Porphyrs nähert; in einigen Fabriken auf 100 Th. Thon 25 Th. Quarz.

Das Mahlen und Schlämmen des Feldspaths.

269. Der Feldspath mufs gleichfalls, um ihn innig mit dem Thon mengen zu können, geschlämmt werden. Er wird zuerst zwischen gufseisernen Walzen zerquetscht, dann unter horizontal laufenden Mühlsteinen zum feinsten Pulver zermahlen und auf ähnliche Weise, wie der Thon, geschlämmt; die zurückbleibenden gröberen Massen werden wieder unter die Mühlsteine gebracht, und der geschlämmte Feldspath wird, wenn er sich abgesetzt hat, in grofsen Behältern aufbewahrt.

Mengen des Feldspaths und der Porcellanerde.

270. Wie viel Feldspath man zum Thon nehmen mufs, ermittelt man durch Versuche. Hat man dieses Verhältnifs festgesetzt, so untersucht man eine Probe von nassem Feldspath und von nassem Thon aus den Behältern auf ihren Wassergehalt, mengt, indem man diesen in

Der geschlämmte Thon ist aus einer Porcellanfabrik genommen und der zersetzte Porphyr bei Morl selbst aufgesucht worden. Beide bestehen aus Thon, gemengt mit Kieselsäure in so fein vertheiltem Zustande, dafs sie durch Schlämmen nicht getrennt werden kann.

*) Es besteht in 100 Theilen die Porcellanerde von

Aue bei Schneeberg aus:	St. Yrieux bei Limoges aus:
43,6 Kieselsäure	48,8 Kieselsäure
37,7 Thonerde	37,3 Thonerde
1,5 Eisenoxyd	2,5 Kali
12 Wasser	13 Wasser.
eine Spur Kali.	

Rechnung bringt, den feuchten Feldspath und den feuchten Thon auf's Innigste mit einander, und läfst sie durch ein Sieb gehen, um etwaige Holzsplitter, Haare u. s. w. zu entfernen. In den Fabriken, in welchen man Kieselsäure hinzusetzen mufs, wird der Quarz bis zum Rothglühen, am bequemsten in einem Flammenofen, erhitzt, dann in kaltes Wasser geworfen, und wie der Feldspath geschlämmt und zur Masse hinzugesetzt. Die Berliner Porcellanmasse besteht angeblich aus 74 p. C. geschlämmter Porcellanerde von Morl, 22 p. C. Feldspath und 4 p. C. gewöhnlichen Thon; der letztere Zusatz dient dazu, sie plastischer zu machen.

Beim Schlämmen ist die gröfste Sorgfalt und Reinlichkeit nöthig, theils um ein gutes Material und so viel als möglich zu erhalten, theils um jede fremde Beimengung zu verhüten. Ein Stückchen Holz giebt beim Brennen eine Vertiefung; ein Haar reifst beim Drehen in das Geschirr ein und verursacht das Ausspringen der Masse.

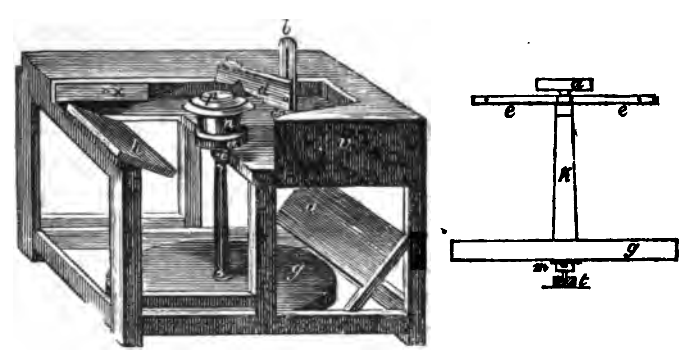
Das Trocknen, das Ballen des Gemenges.

271. Die gemengte Masse wird in grofsen Behältern getrocknet, deren Boden aus Steinplatten besteht, über welche eine Gypsdecke gegossen ist, und welche durch ein Circulirfeuer erhitzt werden. Eine vortheilhafte Methode besteht darin, dafs man über die Züge eine Gypsdecke giefst, und diese so porös macht, dafs das Wasser sich durchzieht; durch die heifse Luft, welche durch die Züge strömt, verdampft das durchgezogene Wasser schnell, und neues zieht sich durch, wodurch man ein rasches Trocknen der Masse bewirkt. Auch durch sehr langsames Pressen kann man das Wasser entfernen. Man füllt die Masse in kleine leinene Säcke, legt 8 Lagen übereinander in die Presse, und zwischen jede Lage ein Weidengeflecht; in jeder Lage liegen 6 Säcke nebeneinander. Zuerst läfst man sie 24 Stunden zum Abtropfen übereinander liegen, dann werden sie stark ausgeprefst, aus den Prefssäcken herausgenommen, zu Ballen geformt und sogleich an die Dreher abgeliefert.

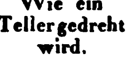
In frühern Zeiten wurde die Masse, wenn sie teigig geworden, mit den Füfsen getreten oder mit Keulen stark durchgearbeitet, am besten in hölzernen, mit Blei ausgeschlagenen Behältern. Sie wurde dann in grofsen Haufen zusammengeschlagen und oft mit Wasser angefeuchtet. Je länger sie lag, desto plastischer wurde sie. Es entwickelte sich dabei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, welcher wahrscheinlich davon herrührte, dafs schwefelsaure Salze und organische Verbindungen, welche freilich nur in sehr geringer Menge in der Masse vorhanden sind, auf einander wirkten, wodurch, wie bei manchen Quellen, Schwefelwasserstoff und kohlensaure Salze gebildet wurden.

272. Will man die Masse verarbeiten, so wird sie mit der Hand auf's sorgfältigste durchgeknetet, besonders mufs jede Luftblase ausgetrieben werden. Die runden Geschirre, welche bei weitem am häufigsten vorkommen, werden auf der Töpferscheibe gedreht. Diese besteht aus einer schweren und dicken Holzplatte *g*, durch welche eine runde hölzerne Stange *k* geht; in das obere Ende derselben ist ein runder Cylinder eingeschlagen, welcher zwischen zwei eisernen Schienen *e* läuft, in deren Rundung eine Speckschwarte liegt, an welche er durch zwei Schrauben so angeprefst werden kann, dafs er beim Herumdrehen durchaus nicht schwankt. An das obere Ende dieses Cylinders ist eine Schraube eingeschnitten, auf welche Platten *a* von verschiedener Gröfse aufgeschroben werden können. Am untern Theile der runden Stange, da wo sie aus der Scheibe herauskommt, ist ein eisernes Band *m* umgelegt, in welchem ein Loch angebracht ist, durch das ein Keil hindurchgeschlagen wird, um die Scheibe *g* dicht an die Stange anzupressen. In das unterste Ende der Stange ist eine Stahlspitze eingeschlagen, welche in einer eisernen Unterlage *t* läuft, die auf einem Querbalken befestigt ist. Der Dreher sitzt auf der Bank *h*, und kann,

Die Töpferscheibe.

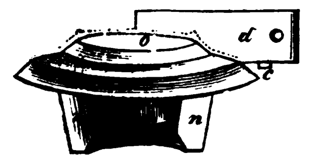


indem er den einen Fufs gegen das Brett *a* stützt und mit dem andern die Platte *g* anstöfst, sie in eine rasche drehende Bewegung versetzen. Er kann die Bewegung, je nachdem die Verfertigung des Geschirrs es erfordert, verstärken oder vermindern. Einige Geschirre, z. B. Pfeifenköpfe u. s. w., können bei einer gleichbleibenden Geschwindigkeit verfertigt werden. Für solche Gegenstände ist die Scheibe, vermittelst einer sich kreuzenden Schnur, mit einem perpendiculär stehenden, gröfseren Rade verbunden, das durch einen Gehülfen gedreht wird, der Dreher kann alsdann, da er die Scheibe nicht zu bewegen hat, in derselben Zeit eine viel gröfsere Anzahl Gegenstände verfertigen.


Wie ein Teller gedreht wird.

273. Um ein Beispiel von der Verfertigung eines Geschirrs, welches der der übrigen gewöhnlichen Geschirre sehr ähnlich ist, zu geben, will ich die eines Tellers anführen. Der Dreher nimmt die nöthige Masse, legt sie auf die Scheibe *a*, die er in Bewegung setzt, prefst sie von beiden Seiten, so dafs sie einen niedrigen Kegel bildet, greift dann mit beiden Daumen in die Spitze desselben hinein und zieht die Masse so auseinander, dafs sie ungefähr die Form eines Tellers hat; darauf zieht er einen dünnen Draht, welcher zum Anfassen zwei Griffe hat, zwischen dem Thon

und der Scheibe, so dicht als möglich an der Scheibe, durch, und nimmt nun den rohgeformten (aufgedrehten) Teller herunter. Diesen läfst er eine Zeit lang in dem warmen Zimmer, welches gewöhnlich 20 bis 25° hat, stehen, wodurch der Thon Wasser abgiebt und härter wird; er legt ihn alsdann auf eine Form *) von Gyps, die auf einem Untersatz *n*, der auf der Scheibe steht, fest aufliegt. Die äufsere Fläche der Gypsform entspricht genau der inneren Fläche des Tellers, so dafs, wenn der rohgeformte Teller auf die Gypsform geprefst wird, er genau die Form derselben einnimmt; die äufsere Fläche wird alsdann mit einem Messer von Messing *d*,



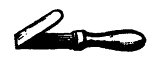
welches genau in das gehörige Verhältnifs zur Gypsform gestellt werden kann, abgedreht, indem der Dreher es langsam herunterdrückt. Die dadurch abgedrehte Masse fällt auf ein über die Kniee des Arbeiters ausgespanntes Stück Leinwand. Damit der Teller genau die richtige Dicke erhält, ist an dem Gestell, woran das Messer befestigt ist, eine Leiste *c* angebracht, bis zu welcher das Messer heruntergelassen wird. Aus der Form der Messerschneide ersieht man leicht, wie der untere Rand und die übrigen Theile des Tellers, dessen Umrifs durch Punkte angegeben ist, dadurch gebildet werden. Das Messer *d* ist mit dem Stege *b*, an dem es hoch und niedrig gestellt werden kann, auf dem Drehtische befestigt (s. Fig. pag. 219.).

Das Formen anderer Gegenstände.

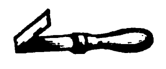
274. Für Geschirre, welche bestimmte Höhen haben sollen, hat der Dreher Stellmaafse, welche er neben die Scheibe stellt. Um die Geschirre aus freier Hand

*) Diese Gypsformen werden verfertigt, indem man zuerst von einem Modellirer ein Modell ausarbeiten läfst; über dieses wird eine Gypsform gegossen, und über diese Gypsform wieder diejenige Form, auf welcher der Thon geformt wird. Von einem Gypsmodell kann man bis an 3000 Formen erhalten.

abzudrehen, bedient er sich gewöhnlich nur zweier, in einen rechten Winkel gebogener Messer, wovon das Ende



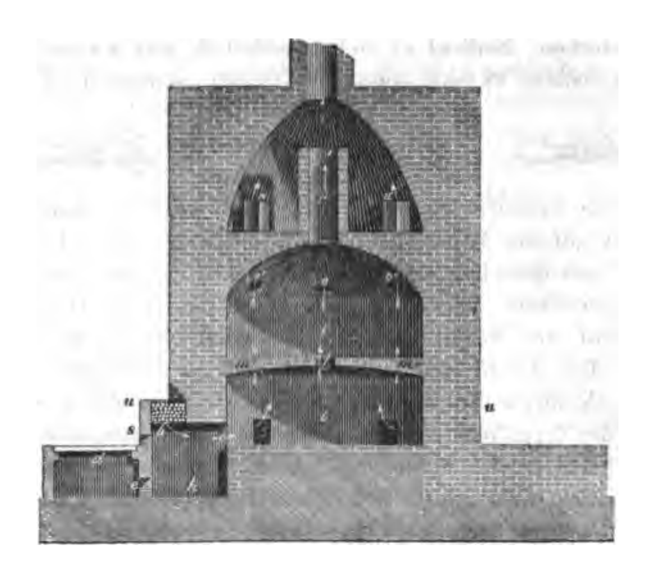
des einen rund, und das des andern gerade ist.



Bei vielen Geschirren gestattet es die Form, dafs sie, nachdem sie zuerst auf der Töpferscheibe gedreht sind, auf ein Futter einer gewöhnlichen horizontalen Drehbank aufgeschoben und abgedreht werden. — Kleine ovale Geschirre werden auf der Scheibe, gröfsere jedoch auf einem feststehenden Tisch vermittelst Gypsformen verfertigt. Je nachdem ihre Form es nöthig macht, werden sie in oder über der Gypsform geformt. Von den Beiwerken, nämlich von den Henkeln, Schnauzen, Ausgüssen und Verzierungen, macht man zuerst eine Form in Wachs oder Thon; über diese giefst man eine Gypsform, in diese wieder eine Gypsform, und über diese die Formen, welche man zum Formen der Masse anwendet. Einige Gegenstände werden auch geprefst. Um solche Gegenstände an die Geschirre anzusetzen, macht man an den Stellen, wo die Verbindung Statt finden soll, Einschnitte, benetzt diese mit Schlicker (mit Wasser dünn angeriebener Porcellanmasse, welche längere Zeit gelegen hat) und drückt sie an einander; die Berührungsstellen werden sorgfältig verputzt.

Der Porcellanofen.

275. Die geformten Geschirre werden darauf, wenn sie lufttrocken geworden sind, zuerst gelinde erhitzt, dann mit einer Glasur überzogen und stark gebrannt; in einigen Fällen, z. B. bei Büsten, werden sie ohne Glasur gahr gebrannt. Der Porcellanofen, worin dieses geschieht, besteht gewöhnlich aus drei, zuweilen aber auch nur aus zwei Etagen, welche durch ein Flammenfeuer erhitzt werden. In der untern Etage, dem Gutofen, wird das mit Glasur versehene Porcellan fertig gebrannt, in der zweiten, dem Verglühofen, wird das von den Drehern gelieferte lufttrockne Porcellan verglüht, und in der dritten, dem Mantel, werden lufttrockne Kapseln, Charmottesteine u. s. w. gebrannt. Die Höhe der untern Etage

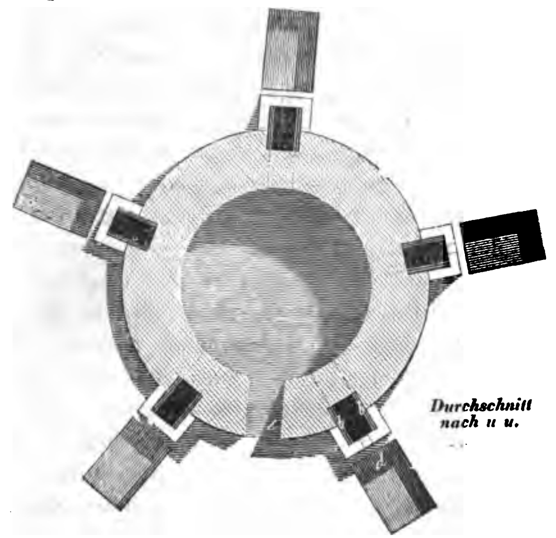


beträgt 6 Fuſs; darnach kann man aus der Abbildung die übrigen Verhältnisse leicht entnehmen. Ein solcher Ofen hat fünf Feuerungen, aus welchen durch die Kanäle *o* die Flamme in die Etagen tritt. In dem ersten Gewölbe ist in der Mitte ein Loch *l*, und zwischen jeder Feuerungsöffnung ein Loch *m* angebracht. Die Löcher *o* und *p* in dem zweiten Gewölbe stehen gerade über den Löchern des untern Gewölbes; in dem dritten Gewölbe ist die Oeffnung des Schornsteins. In den neuesten Oefen stehen die Aufsätze *u u* und *p* auf den Löchern des Gewölbes $m' m''$ und sind in dem Mantel weggelassen, welcher nur durch eine mittlere Oeffnung ohne Aufsatz in Verbindung mit dem Verglühofen steht, so daſs die Oeffnungen $o\ o'\ o''$ fehlen. Der Durchmesser des Verglühofens ist etwas gröſser als der des Gutofens und etwas kleiner als der des Mantels, um dem Mauerwerk mehr Haltbarkeit zu geben.

Leitung des Feuers.

276. Bei jedem Brande wird, wenn der Ofen mit Geschirr angefüllt ist, zuerst mit einem schwachen Feuer, dem Verglühen, angefangen, indem man in den Raum *h*

das Brennmaterial wirft. Die Hitze wird 6 bis 8 Stunden allmählig gesteigert; der Raum *h* füllt sich dabei mit glühenden Kohlen, und durch den ganzen Ofen findet ein starker Zug Statt. Dann legt man auf die vorspringenden Steine *b* Holzscheite, welche so zersägt sind, dafs sie gerade darauf passen, und nun findet das Ver-



brennen so Statt, dafs von oben die Luft eintritt, und dann durch das Brennmaterial hindurch in den Ofen geht. Es wird auf diese Weise stets der untere Theil des Holzes verzehrt und die heifse Luft tritt aus den glühenden Kohlen gleich in den Ofen, statt dafs bei der Anlage von andern Feuerungen sie zuletzt durch das kalte Brennmaterial geht, welches man von Zeit zu Zeit aufschüttet, und dadurch erkaltet wird. Sammeln sich zu viel Kohlen an, so kann man sie, indem man einen Stein, welcher die Oeffnung *s* verschliefst, wegnimmt, verbrennen. Auch kann man die Steine, welche die Oeffnung *e* verschliefsen, wegnehmen und die Kohlen aus dem Kohlenkasten *h* herausziehen, wenn sie sich zu sehr anhäufen sollten. Das starke Brennen, das Gutbrennen, dauert

17 bis 18 Stunden; man verschliefst alsdann den Ofen und läfst ihn erkalten, wozu 3 bis 4 Tage nothwendig sind. Holz, welches eine gute Flamme giebt, ist besonders dazu tauglich; auch kann man mit einer geringen Aenderung der Feuerungen mit Steinkohlen, welche eine gute Flamme geben, feuern.

Das Verglühen des Geschirrs.

277. Das Geschirr wird in thönernen Einsätzen — Kapseln — in dem Ofen gebrannt. Diese Kapseln werden aus einem Gemenge von gleichen Theilen feuerfestem Thon (z. B. aus der Braunkohlenformation in der Nähe von Halle) und von zwischen eisernen Walzen feingemahlenen Scherben gebrauchter Kapseln (*Charmotte*) auf der Töpferscheibe verfertigt. Die Form derselben richtet sich nach der Form und Anzahl der Geschirre, welche man einsetzen will. Sie werden in der obersten Etage gebrannt. Das lufttrockene Geschirr wird in der zweiten Etage in Kapseln, in welche man mehrere Gegenstände über einander stellen kann, schwach gebrannt (verglüht); es verliert dadurch sein Wasser, erhält einen gewissen Grad von Festigkeit und die Masse verliert ihre Plasticität. Sie zieht sich dabei nur höchst unbedeutend zusammen, so dafs man eine poröse Masse erhält, welche sich nicht im Wasser aufweicht, dagegen Wasser stark anzieht. Diese Eigenschaft benutzt man, um sie mit einer gleichmäfsigen Schicht eines Gemenges zu überziehen, welches man Glasur nennt, und das die Zusammensetzung des Glases hat.

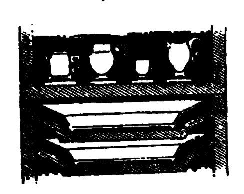
Die Glasur.

278. Zur Glasur nimmt man in Paris Feldspath, mit etwas Quarz gemengt, in Berlin ein Gemenge von Porcellanscherben, Gyps, Kieselerde und etwas Porcellanerde; diese Substanzen werden auf's Feinste gemahlen, geschlämmt und mit Wasser so angerührt, dafs sie sich darin suspendirt erhalten. Taucht man ein verglühtes Geschirr in diese Flüssigkeit, so saugt es eine gewisse Menge Wasser ein und die Glasurmasse, welche darin suspendirt war, setzt sich auf der Oberfläche des Geschirrs ab. Die Stellen, wo man das Geschirr mit der Hand

Hand angefafst hat, überzieht man mittelst eines Pinsels mit der Glasurmasse.

Das Brennen des Geschirrs.

279. Ist das Geschirr trocken geworden, so wird es in Kapseln gestellt. Da beim Brennen die Glasur schmilzt, so mufs man das Glasurgemenge, wo es mit den Kapseln in Berührung kommt, wegnehmen. Jedes Stück erhält entweder seine eigene Kapsel, z. B. die Teller, oder man setzt mehrere Stücke neben einander in dieselbe Kapsel, z. B. Tassen. Da die Porcellanmasse beim Brennen weich wird, so ist es nothwendig, sie so viel als möglich zu unterstützen; man stellt sie daher auf eigene Platten (Pumpse), um ein Verziehen des Geschirrs zu verhüten, wenn der Boden der Kapsel sich durch die starke Belastung und das scharfe Feuer werfen sollte. Die Stellen, wo sie aufliegen, bestreut man mit einem Gemenge von gleichen Theilen Sand und Porzellanerde. Die gefüllten Kapseln werden im Ofen in Stöfsen über einander gestellt bis an das Gewölbe. Auf den Raum, welchen man zwischen den Kapselstöfsen und den Wangen so wie dem Gewölbe des Ofens läfst, mufs man besonders Rücksicht nehmen, weil davon der Zug im Ofen und folglich auch die gleichmäfsige Erwärmung der Stöfse abhängt. Die Kapselstöfse werden mit einander durch Zwischenstücke verbunden, damit sie ihre Stellung gegen einander nicht verändern können. Das Einsetzen und das Herausnehmen der Kapseln geschieht durch die Oeffnungen *i*, welche während des Brennens zugemauert sind. Im Ofen sind rund herum kleine Löcher angebracht, welche dazu dienen, um von Zeit zu Zeit kleine Probestücke aus einer Kapsel, die an der der Ofenwand zugekehrten Seite offen ist, herauszunehmen und vermittelst grüner Brillen den Stand der Kapselstöfse wie die Farbe des Feuers zu beobachten, wornach man den Gang des Ofens beurtheilt.



Man setzt das Brennen so lange fort, bis die Porzellan-Proben aus den verschiedenen Stellen des Gutofens eine vollkommen geflossene Glasur-Oberfläche zeigen und bis die den Feuerlöchern im Gutofen zunächst stehenden, von hier aus sichtbaren Kapseln anfangen zu erweichen.

Bei diesem Brennen ziehen sich die Geschirre um $\frac{1}{7}$ der Dimensionen zusammen; der Feldspath schmilzt und verbindet die einzelnen Thontheile, die ihre Form nicht verändern und ungeschmolzen in der glasigen Masse liegen, wie man es an dünnen Splittern bei starker Vergröfserung unter dem Mikroskop deutlich erkennen kann. Das Berliner Porzellan hat ein spec. Gew. von 2,452, das Pariser von 2,242, die verglühte Berliner Porzellanmasse, also vor dem Schmelzen des Feldspaths, von 2,613, die Pariser von 2,619; die Bestimmungen sind mit der pulverisirten Masse gemacht. Die bedeutende Ausdehnung beruht darauf, dafs, wenn ein krystallisirter Körper, z. B. der Feldspath, geschmolzen wird, und er beim Erkalten in einen glasigen (amorphen) Zustand übergeht, er einen gröfseren Raum einnimmt, also ein geringeres spec. Gew. hat; welches offenbar davon herrührt, dafs die Atome im amorphen Zustande nach allen möglichen Richtungen, während sie im Krystall nach bestimmten Richtungen liegen, gerade so, wie in demselben Raum von einer aus Würfeln von gleicher Grösse bestehenden Masse mehr hineingeht, wenn man sie an einander legt, als wenn man sie hineinschüttet. Auf die Erklärung dieser Erscheinung werde ich in einem andern Abschnitt noch weitläufiger zurückkommen.

Das Bemahlen des Porcellans.

280. Da die Glasur des Porcellans ein Glas ist, welches aus Kieselsäure, Thonerde und Kali besteht und in einigen Fabriken auch noch Kalkerde enthält, so beruht das Einbrennen der Farben auf Porcellan auf derselben Theorie, worauf das Einbrennen der Farben auf Glas beruht (s. oben, pag. 211). Einige Farben können unter der Glasur eingebrannt werden, wie z. B. Grün vermittelst Chromoxyds; die meisten werden auf der

Bleioxyds in der Muffel eingebrannt. Die Farben und ihre Flufsmittel werden mit Spieköl zusammen angerieben und dann aufgetragen. Für Vergoldungen nimmt man sehr feinvertheiltes Gold, welches man durch Niederschlagen einer Goldauflösung erhält, mengt es mit ungefähr 5 p. C. Wismuthoxyd, reibt es mit Spieköl an, trägt es auf und erhitzt die Gegenstände alsdann bis zum Schmelzen des Wismuthoxyds; das eingebrannte Gold zeigt eine matte Oberfläche, welcher man mit Achat und Blutstein den Goldglanz giebt.

281. Das Gesundheitsgeschirr ist eine geringere Sorte Porcellan; die Masse desselben besteht aus 5 Th. Porcellanmasse und 2 Th. Thon aus der Braunkohlenformation (von Bennstädt bei Halle). Dieses Gemenge ist plastischer als die Porcellanmasse, läfst sich daher leichter formen als diese, und steht dem Porcellan wenig nach.

Das Gesundheitsgeschirr.

282. Das Steingut. Das Steingut ist die schlechteste Sorte Porcellan, von dem es nur dadurch verschieden ist, dafs die Masse nicht so gleichmäfsig und mehr oder weniger gefärbt ist, welches gewöhnlich von Eisenoxyd oder Eisenoxydul herrührt. Der Thon enthält theils Sand, theils wird Sand zugesetzt. Das Drehen der Geschirre geschieht auf der Scheibe, und wenn sie lufttrocken geworden sind, werden sie in einem Flammenofen, welcher dem gewöhnlichen Töpferofen ähnlich ist, gebrannt. Die Temperatur, bis zu welcher man den Ofen heitzt, ist so bedeutend, dafs die Masse, wie beim Porcellan, zusammenbackt; dieses geschieht durch Beimengungen des Thons, theils nämlich durch leichtschmelzbare Eisenoxydulverbindungen, wenn ein eisenhaltiger Thon angewandt worden ist, theils durch etwas Kalk oder Kali, welche in dem Thon vorkommen. Die Gefäfse gebraucht man theils unglasirt, indem sie schon in diesem Zustande kein Wasser durchlassen, theils glasirt man sie auf eine auch in theoretischer Hinsicht interessante Weise. Man wirft nämlich, wenn die Geschirre

Das Steingut.

Glasur vermittelst eines leichtschmelzbaren kieselsauren eine sehr hohe Temperatur erreicht haben, Salz (Chlornatrium) in den Ofen; dieses wird gasförmig und mengt sich mit den durch den Ofen strömenden heifsen Gasarten, also mit heifsem Stickstoff, heifser Kohlensäure und heifsem Wasserdampf. Wenn dieses Gemenge die glühenden Geschirre trifft, so werden das Chlornatrium und das Wasser zersetzt, Chlorwasserstoffsäure und Natron (Natriumoxyd) bilden sich, die Chlorwasserstoffsäure entweicht, das Natron verbindet sich mit der Kieselsäure und Thonerde der Oberfläche der Geschirre, und es wird so ein glasiger Ueberzug gebildet. Dieselbe Zersetzung findet Statt, wenn man in einem Rohr Thon und Kochsalz bis zum Rothglühen erhitzt und Wasserdämpfe darüber leitet. Auch die Bildung von Chlorwasserstoffsäure in den Vulkanen findet auf diese Weise Statt. Man nennt diese Geschirre salzglasirte Geschirre; sie werden häufig und sehr zweckmäfsig zur Aufbewahrung und Verschickung von Flüssigkeiten, von Säuren, von Mineralwässern u. s. w., verwandt.

Die salzglasirten Geschirre.

Die Wedgewood-Geschirre.

283. Die sogenannten Wedgewood-Geschirre werden aus einem Gemenge von Thon mit verschiedenen Substanzen, insbesondere mit Schwerspath und Gyps, welche beim Brennen kieselsaure Baryterde und kieselsaure Kalkerde geben, und die Stelle des Feldspaths im Porcellan vertreten, verfertigt. Häufig ist der Masse ein färbendes Metalloxyd zugesetzt, z. B. Kobaltoxyd, um eine blaue, oxydirtes Eisen und Mangan, um eine schwarze Farbe zu erhalten. Sehr häufig werden die Geschirre mit erhabenen Verzierungen versehen, welche wie beim Porcellan verfertigt und darauf befestigt werden. Sollen sie glasirt werden, so brennt man sie in Muffeln, in welche man Kochsalz und Pottasche gebracht hat.

Die Fayence.

284. Die Fayence. So wie vom Porcellan bis zu den schlechteren Sorten des Steinguts Uebergänge Statt finden, eben so ist dieses von der Fayence bis zu den schlechtesten Sorten von Töpferwaaren der Fall. Der Hauptcharakter dieser Geschirre ist, dafs die Masse

keine anfangende Schmelzung erlitten hat. Man wendet zu diesen Geschirren Thon an, welcher sich auf secundärer Lagerstätte findet, der also viel häufiger vorkommt, als die Porcellanerde. Enthält er nur sehr wenig fremde Bestandtheile, so giebt er ein weifses Geschirr; ein kleiner Eisengehalt ist von keiner Bedeutung. Wird aber die Temperatur bis nahe zum anfangenden Schmelzen gesteigert, so dafs schon eine Zusammensinterung Statt findet, so wird der Thon gelb, und man kann ihn daher nicht zur Porcellanfabrication anwenden. Die Ursache dieses Gelbwerdens ist noch nicht gehörig ermittelt. Die feinere Waare wird zuerst stark gebrannt, und dann wird bei einer niedrigeren Temperatur die Glasur darauf eingeschmolzen, welche aus einem Bleiglase besteht. Je mehr Bleioxyd ein solches Glas enthält, desto leichter schmilzt es; dagegen ist es auch um so weicher, so dafs es vom Messer und von Sand stark geritzt wird. Der Fayence-Fabrikant hat defshalb dahin zu sehen, eine Masse zu verarbeiten, welche erst bei einer sehr hohen Temperatur zusammensintert, damit er darauf eine sehr schwer schmelzbare Glasur, zu welcher man wenig Bleioxyd hinzuzusetzen nöthig hat, anbringen kann. Dieses erreicht er durch einen Zusatz von feingemahlenem und geschlämmten Feuerstein zur Thonmasse. Man ersieht leicht, wie der Fabrikant nach der Natur des Thons, nach dem Werth des Brennmaterials und nach vielen andern Umständen sein Geschäft einzurichten hat. Bei einer guten Fayence nimmt man so viel Feuerstein, dafs in der Masse auf 70 Th. Kieselsäure 24 Th. Thonerde kommen. Das Schlämmen, Mahlen und Behandeln der Masse geschieht ungefähr so, wie beim Porcellan. Beim Formen ist der Fayence-Fabrikant sehr begünstigt, da seine Masse viel plastischer ist, als die des Porcellans, welches sehr leicht beim Bearbeiten abreifst und abbricht. Von manchen Geschirren kann der Former sechsmal mehr aus der Fayencemasse als aus der Porcellanmasse in derselben Zeit fertig liefern. Der Fayenceformer wendet

dieselben Hülfsmittel wie der Porcellanformer an. Der Ofen zum Brennen der Fayence kann viel gröfser gebaut werden, da eine gleichmäfsige Temperatur im Ofen bei der Fayence nicht so wichtig wie beim Porcellan ist, bei dem die Temperatur, wobei es verglast, und die, wobei es so weich wird, dafs es seine Form verliert, einander sehr nahe liegen. Die Gegenstände können viel enger zusammengestellt werden, indem man sie in hohen Kapseln ohne Boden (Kokern) über einander stellen kann.

Glasur der Fayence.

285. Man wendet zur Glasurmasse sehr verschiedene Gemenge an; in Frankreich nimmt man z. B. auf 100 Th. reinen Sand 150 Th. Mennige, 80 Th. Pottasche, 1,5 Th. Smalte (Glas, welches Kobaltoxyd enthält) und 1 Th. arsenichte Säure. Ein Gemenge, welches sehr gut sein soll, ist folgendes: 100 Th. feldspathhaltiger Sand, 10 Th. gemahlener Feuerstein, 25 Th. Borax, 50 Th. Mennige, 30 Th. Pottasche, 1 Th. Smalte. Am zweckmäfsigsten werden diese Substanzen in einem besondern Ofen in Tiegeln geschmolzen und dann sehr fein gemahlen. Die stark gebrannte Fayence wird in Wasser, worin die fein gemahlene Masse suspendirt ist, wie ich es beim verglühten Porcellan angeführt habe, eingetaucht, wodurch sie sich mit einer dünnen Schicht überzieht. Beim Einbrennen der Glasur ist der Fayence-Fabrikant gleichfalls dadurch begünstigt, dafs er in demselben Raum viel mehr Geschirre erhitzen kann, als der Porcellan-Fabrikant; da nämlich die Masse nicht weich wird, er das Verbiegen also nicht zu fürchten hat, so läfst er die Geschirre nur auf einzelnen Punkten aufruhen, z. B. einen Teller nur auf drei Pinnen, welche in den Wänden der Kokern befestigt sind.

Eigenschaften der Fayence.

286. Wegen der geringeren Härte der Glasur ist die Fayence zu den gewöhnlichen Geschirren weniger zweckmäfsig, als das Porcellan, aufserdem ist sie viel zerbrechlicher, verträgt den Wechsel von Hitze und Kälte nicht so gut, welches besonders beim Abwaschen der Geschirre mit heifsem Wasser zu berücksichtigen ist, und

bekommt sehr leicht, da die Glasur mit der Masse nicht zusammengeschmolzen ist und sich beide ungleich ausdehnen, Risse, so dafs bei der Vervollkommnung, welche die Porcellanfabrication im Preufsischen Staate erreichen kann, in welchem unerschöpfliche Porcellanerdeniederlagen an schiffbaren Flüssen liegen, die Fayencefabrication sich in demselben immer mehr und mehr vermindern wird. Eine so zerbrechliche Waare mit kostbaren Malereien zu versehen, würde unzweckmäfsig sein; vorzugsweise eignet sie sich jedoch für den Druck unter der Glasur. Zu diesem Zweck druckt man auf feines Papier den in Kupfer tief eingegrabenen Gegenstand mit blauer oder schwarzer Farbe, welche man darstellt, indem man Flintglas mit Kobaltoxyd oder mit Eisenoxyd und Braunstein zusammenschmilzt, fein reibt und mit eingekochtem Leinöl anreibt. Das bedruckte Papier taucht man in Wasser, legt es dicht auf das Geschirr, feuchtet es an und nimmt das Papier selbst weg; die Farbe bleibt auf dem Geschirr zurück. Um das Oel zu zerstören, wird es erhitzt und dann glasirt.

Gute Fayence-Fabriken müssen stets suchen, die Glasur so bleifrei als möglich anzuwenden. Einigen ist es gelungen, das Bleioxyd ganz wegzulassen; sie wenden ein inniges Gemenge von geschlämmtem Feldspath, geschlämmtem Thon und Kochsalz an. Das geformte Geschirr wird zuerst schwach gebrannt, und wenn es mit der Glasur überzogen ist, einer hohen Temperatur ausgesetzt. Für den Gebrauch sollte man jedes Geschirr verwerfen, welches vom Messer geritzt wird.

Geschirre mit weifser undurchsichtiger Glasur.

287. Mufs man, in Ermangelung eines besseren Thons, einen Thon verarbeiten, welcher nach dem Brennen gefärbt (roth) erscheint, so wendet man, um ein weifses Geschirr zu erhalten, eine Glasur an, welche Zinnoxyd enthält, folglich undurchsichtig und weifs ist, so dafs die Farbe der Unterlage nicht durchscheint. Diese Sorte Fayence ist die älteste; die Mayolika-Geschirre, die Geschirre von Faënza, einer Stadt in Italien, woher

Mayolika-Geschirre.

die Fayence ihren Namen hat, gehören dahin. Die Ofenkacheln, welche in Preufsen und Holland so sehr verbreitet sind, gehören gleichfalls dahin. Das Email bereitet man, indem man 100 Th. Blei und ungefähr 22 Th. Zinn in einer grofsen Muffel bis zum Schmelzen erhitzt und oxydirt, und dieses Gemenge mit eben so viel Sand und etwas Kochsalz zusammenschmilzt. 100 Th. von diesem weifsen Email geben, versetzt mit 10 Th. Antimonoxyd ein gelbes, mit $5\frac{1}{2}$ Th. Kupferoxyd ein grünes, mit $4\frac{1}{2}$ Th. Manganoxydul ein violettes, mit Kobaltoxyd ein blaues Email; 52 Th. Mennige, 7 Th. Braunstein und 42 Th. Ziegelmehl geben eine braune Glasur.

Die Töpfergeschirre.

288. Die Töpfergeschirre. Der Thon, welcher zu den gewöhnlichen Töpfergeschirren verarbeitet wird, kann mehrere fremde Beimengungen enthalten, ohne für diesen Zweck unbrauchbar zu werden; beim Brennen wird er gewöhnlich roth, was vom Eisenoxyd herrührt. Er kommt ziemlich häufig in der Natur vor, und wird entweder so, wie man ihn findet, verarbeitet, oder er wird erst geschlämmt, oder verschiedene Thonsorten, ein zu magerer z. B. mit einem zu fetten, werden mit einander gemengt; diese und andere verschiedene Behandlungsweisen hängen von den Eigenschaften des Thons ab, oder von den Gegenständen, zu welchen man ihn verarbeiten will. Er wird zuerst mit Wasser angerührt, darauf stark und fleifsig durchgetreten. Ehe man ihn verarbeitet, wird er noch mit der Hand stark durchgearbeitet, damit jedes Steinchen und die festeren Theile entfernt werden. Die Geschirre werden auf der Töpferscheibe mit der Hand oder der Chablone geformt. Die lufttrockenen Geschirre werden entweder gleich glasirt, oder vorher schwach gebrannt, oder unglasirt gebrannt. Blumentöpfe, Zuckerhutformen, Statuen, die thönernen Gefäfse des Alterthums etc., bestehen aus unglasirtem gebrannten rothen Thon. Mengt man dem Thon eine

Alkarazzas.

gehörige Menge Sand bei, setzt aufserdem noch Kohlenpulver hinzu und brennt die Geschirre nur schwach,

so erhält man sehr poröse Geschirre, deren Wände, ohne Wasser durchfliefsen zu lassen, Wasser einsaugen, so dafs, wenn sie in trockner Luft mit Wasser gefüllt werden, das Wasser von den äufsern Wänden so rasch verdampft, dafs die Temperatur des zurückbleibenden Wassers bedeutend sinkt; man nennt diese Geschirre *Alkarazzas*. Sehr häufig wendet man sie an, um feuchte Niederschläge, z. B. Bleiweifs, oder eine breiichte Masse, z. B. die Porcellanmasse oder Fayencemasse, zu trocknen.

Glasur der Töpfer-Geschirre.

289. Die Glasurmasse der Töpfergeschirre besteht aus einem innigen Gemenge von 7 Th. Bleioxyd (Glätte) oder Bleiglanz (Schwefelblei, Glasurerz) und 4 Th. gut geschlämmtem Lehm, welches auf eigenen Mühlen sehr fein gemahlen und in wenig Wasser suspendirt wird. Das Geschirr taucht man entweder in die Flüssigkeit, oder man übergiefst die eine Fläche des Geschirrs damit. Beim Brennen entwickelt sich, wenn man Schwefelblei angewandt hat, schweflichte Säure, und Bleioxyd bildet sich; das Bleioxyd verbindet sich mit der Kieselsäure und Thonerde des Lehms zu einem Glase, welches, wenn der Töpfer nicht zu viel Bleioxyd angewandt hat, in den schwächern Säuren oder sauren Salzen, welche in den Speisen vorkommen können, unlöslich ist. Das Brennen der Töpferwaare geschieht gewöhnlich in einem liegenden, jedoch zweckmäfsiger in einem dem Porcellanofen ähnlichen Ofen. Der Ofen wird bis an die Decke mit so viel Geschirr als nur immer möglich angefüllt, indem man es in und über einander stellt, da man das Weichwerden nicht zu fürchten hat. Die Glasur kann man durch einen Zusatz von den Metalloxyden, welche ich schon mehrere Male erwähnt habe, färben. Manchmal pflegt man auch die Geschirre mit einem weifsen oder farbigen Thon, welchen man fein geschlämmt und in wenig Wasser suspendirt hat, zu begiefsen, oder sie darin einzutauchen. Die Geschirre erhalten alsdann eine weifse oder eine farbige Oberfläche, wie beim Bunzlauer Geschirr; nachher erhalten sie noch den Glasüberzug.

Die Ziegelsteine.

290. Die Ziegelsteine. Die Masse der gebrannten Ziegel ist, wie die der Fayencemasse und des Töpfergeschirrs; sie muſs, wenn sie in Wasser eingetaucht wird, ungefähr ein Fünftel ihres Gewichts Wasser einsaugen. Nur selten werden sie so stark gebrannt, daſs eine anfangende Schmelzung Statt gefunden hat; solche Ziegeln sind unter dem Namen Klinker bekannt. Da man sehr verschiedene Thonsorten zur Ziegelbrennerei anwenden muſs, so ist sowohl die Güte derselben, als auch die Temperatur, bis zu welcher sie erhitzt werden, sehr verschieden. Den Thon, und wie man ihn versetzen muſs, untersucht man durch Proben, welche man brennt; ist der Thon zu fett, so setzt man Sand hinzu; ist er zu mager, so sucht man fetten Thon auf, um ihn damit zu versetzen; enthält er kohlensaure Kalkerde, so schmilzt er leicht, und erfordert daher besondere Vorsicht beim Brennen. Enthält der Thon Stücke von Kalk eingeschlossen — es enthalten z. B. viele Thonlager in der Nähe von Berlin abgerundete Kreidestücke — so muſs er vorher geschlämmt werden.

Klinker.

Das Formen.

Den frischgegrabenen Thon läſst man gewöhnlich ein Jahr lang liegen; durch das Gefrieren im Winter wird er besonders aufgelockert. Er wird in Behältern, welche man in die Erde gegraben hat, mit Wasser angerührt, und dann mit den Füſsen durchgeknetet; alle fremde Substanzen, Wurzeln, Steine u. s. w., werden dabei vom Arbeiter herausgesucht. Der Thon wird darauf in einen vierkantigen Rahmen, welcher frei auf einem Tisch liegt, eingepreſst und der überschüssige Thon mit einem Streichholz weggenommen. Der Rahmen wird vor dem Einfüllen erst in Wasser und dann in Sand getaucht; auf den Tisch wird gleichfalls Sand gestreut, damit der Stein leicht losläſst. Es werden gewöhnlich zwei Steine auf einmal in einem Rahmen geformt. Ein Handlanger trägt den gefüllten Rahmen zum Trockenplatz, legt den Rahmen, welcher bisher aufrecht gehalten wurde, auf eine Unterlage, und zieht ihn gerade in die Höhe. Wenn der ge-

formte Thon eine Zeit lang gelegen hat und trocken und fester geworden ist, so wird er auf die hohe Kante gestellt. Die Rahmen richten sich nach der Gröfse und der Form, welche man den Ziegeln geben will, wobei man auf das Schwinden des Thons beim Brennen Rücksicht nehmen mufs. Die gewöhnlichen vierkantigen Backsteine sind 10 Zoll lang, $4\frac{5}{8}$ Zoll breit und $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch. Für Gewölbe, Brunnen, Feuerungen u. s. w. giebt man den Ziegeln die Form von Ausschnitten eines kreisförmigen Ringes. Die Nase erhalten die Dachziegeln durch eine Vertiefung im Streichtisch.

Das Brennen derselben.

291. Am zweckmäfsigsten werden die Ziegeln in einem Ofen gebrannt, welcher aus einem vierkantigen Raum besteht, in welchem unten mehrere gewöhnliche Roste angebracht sind, welche einander parallel und in gleichen Abständen von der einen Wand des Ofens zur andern gehen. Die Feuerungen sind von einander und der Ofenwand durch Wände, welche ungefähr 1 Fufs höher als der Rost sind, getrennt, auf welche die Ziegeln über einander so gestellt werden, dafs die Flamme des Brennmaterials, welches auf den Rosten brennt, sie gleichmäfsig erhitzt. In einigen Gegenden, wo Steinkohlen oder Braunkohlen wohlfeil sind und der Thon verbreitet ist, werden die Ziegeln in der Nähe der Orte, wo man bauen will, im Freien gebrannt. Man macht mit schwach gebrannten Ziegeln des vorigen Brandes eine Unterlage, in welcher man Zwischenräume anbringt; über diese werden die Ziegeln aufgesetzt. Zwischen die Ziegelschichten werden kleine Kohlen geschüttet, und durch Holz, welches man in den Zwischenräumen des Unterbaues anzündet, werden die Kohlen entzündet. Die Fugen der Seitenwände des Haufens werden mit Lehm verstrichen.

Feuerfeste Steine und Tiegel.

292. Tiegel, feuerfeste Steine. Die hessischen Tiegel und die Graphittiegel werden gewöhnlich im Laboratorium zu Schmelzversuchen angewandt. Die ersteren werden in Grofs-Almerode in Hessen und der Umgegend aus einem feuerfesten Thone, welchen man mit gro-

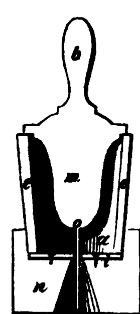
bem Sand mengt, verfertigt. Die Masse wird mit wenig Wasser versetzt, und der Tiegel erhält durch Einpressen der Masse in Formen seine Gestalt; wenn er trocken geworden ist, wird er gebrannt. Aus derselben Masse verfertigt man Retorten, Tiegeluntersätze, Muffeln u. s. w.

Graphittiegel.

Die Graphittiegel werden in der Nähe von Passau aus einem Theil feuerfesten Thons und zwei Theilen Graphit, welche beide dort vorkommen, verfertigt; nachdem sie geformt und getrocknet worden sind, werden sie, um alles Wasser fortzuschaffen, etwas erhitzt. Bei der Anwendung verbrennt der Graphit nur auf der Oberfläche, indem alsdann eine Schicht Thon den tieferliegenden Graphit schützt; wegen ihrer innern glatten Oberfläche eignen sie sich besonders zum Umschmelzen von Metallen, weil nichts daran haften bleibt.

Tiegel aus gebranntem und ungebranntem Thon.

Will man eine Reihe von Schmelzversuchen anstellen, so verfertigt man sich eine Tiegelmasse aus gleichen Theilen gebranntem und ungebranntem Thon, welchen man sorgfältig durch einander knetet und zu einem Kuchen formt; aus diesem schneidet man etwas mehr als die nöthige Menge mit einem Blechring aus, drückt diese *a* in die messingene Form *e* ein, welche man mit Oel ausschmiert. Diese Form steht auf einem hölzernen Fufs *n*, welcher mit einer kugelförmigen Oeffnung in der Mitte versehen ist; oberhalb derselben ist eine messingene Platte *i* eingelassen, welche eine kleine runde Oeffnung für den Stift *o* des Mönchs *m* hat. Mit dem Mönch *m* drückt man den Thon *a* fest zusammen, wobei ein Theil des Thons herausgeprefst wird, welchen man mit einem Messer wegnimmt. Man schlägt alsdann von



unten an die Spitze des Mönchs, welcher dadurch so lose wird, dafs man ihn leicht herausnehmen kann, nimmt darauf die Nonne *e* vom Fufs herunter und drückt den Tiegel heraus, verschmiert dann sorgfältig die Oeffnung mit Thon, durch welche der Stift hindurch ging, und

läfst nun den Tiegel zuerst in der Luft und dann auf einem warmen Stubenofen trocknen. Mit derselben Masse umkleidet man die inneren Räume der Schmelzöfen; auch kann man daraus leicht feuerfeste Steine von bestimmten Formen verfertigen, zu deren Darstellung im Grofsen man jedoch feingemahlene Kapseln und feuerfesten Thon anwendet. Setzt man etwas Kohlenpulver zu der Masse hinzu, so erhält man nach dem Brennen, wobei die Kohle verzehrt wird, die Gegenstände viel poröser; sie sind alsdann dem Springen nicht so unterworfen.

10. Beryllium (*Glycium*).

Beryllium

Eigenschaften.

293. Das Beryllium, welches man, so wie das Chlorberyllium genau auf dieselbe Weise wie das Aluminium und Chloraluminium darstellt, erhält man als ein feinvertheiltes dunkelgraues Pulver, welches sehr schwer schmelzbar ist, und bei der gewöhnlichen Temperatur weder an der Luft, noch im Wasser sich verändert; bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es zu Beryllerde. In verdünnten Säuren und in einer Kaliauflösung löst es sich unter Wasserstoffentwickelung auf.

Beryllerde. Be. Darstellung.

294. Die Beryllerde gewinnt man aus dem *Beryll*, eine Verbindung von Kieselsäure, Thonerde und Beryllerde. Dieses Mineral kommt häufig genug vor, um sich die Beryllerde in grofser Menge verschaffen zu können; seltener kommt es schön krystallisirt vor. Die grün gefärbten Krystalle sind unter dem Namen *Smaragd* und die farblosen unter dem Namen *Aquamarin* bekannt. Der Beryll enthält $13\frac{2}{3}$ p. C. Beryllerde; er wird, um diese rein darzustellen, sehr fein gerieben, geschlämmt, und mit 3 Th. kohlensaurem Kali geschmolzen. Die Kieselsäure verbindet sich dabei mit dem Kali, indem die Kohlensäure ausgetrieben wird; die Masse wird mit Wasser übergossen und allmählig mit Salzsäure, bis ein Ueberschufs davon vorhanden ist, versetzt. Die Salzsäure verbindet sich mit dem Kali, der Thonerde und

Beryllerde. Dampft man die Auflösung im Wasserbade zur Trockne ein und löst die Verbindung mit Wasser auf, wozu man einige Tropfen Salzsäure hinzusetzt, so bleibt die Kieselsäure zurück. Aus der Auflösung fällt man mit Ammoniak Thonerde und Beryllerde, welche man, nachdem sie gut ausgewaschen worden sind, noch nafs mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak, die man in grofser Menge anwendet, anrührt und eine Zeit lang damit stehen läfst. Die Beryllerde wird aufgelöst, die Thonerde bleibt zurück und wird durch Filtration getrennt. Aus der Auflösung scheidet sich, wenn durch Kochen das kohlensaure Ammoniak ausgetrieben wird, die kohlensaure Beryllerde aus, welche durch Glühen zersetzt wird, indem Beryllerde als ein weifses, lockeres, geschmack- und geruchloses Pulver zurückbleibt.

Eigenschaften.

Sie ist in Wasser unlöslich, unschmelzbar, ihr spec. Gewicht ist nahe 3. Sie wird von Kali und Natron, nicht aber vom Ammoniak aufgelöst.

Salze derselben.

Zu den Säuren hat die Beryllerde gröfsere Verwandtschaft, als die Thonerde, doch so schwache, dafs sie durch Kochen mit kohlensaurer Baryterde aus ihren Verbindungen gefällt wird. Sie ist daher wahrscheinlich der Thonerde analog zusammengesetzt und würde demnach 2 Atome Beryllium und 3 Atome Sauerstoff enthalten. Ihre Zusammensetzung ist durch die Analyse des Chlorberylliums und der schwefelsauren Beryllerde bestimmt, sie enthält 63,26 p. C. Sauerstoff. Ihre Salze schmecken süfs; von dieser Eigenschaft hat man ihr den Namen *Glycine* (γλυκύς, süfs) gegeben.

Beryllerdehydrat.

B e r y l l e r d e h y d r a t erhält man, wenn man Chlorberyllium mit Ammoniak fällt, als flockigen Niederschlag, $\ddot{B}e\ddot{H}^4$.

Schwefelsaure Beryllerde.

295. S c h w e f e l s a u r e B e r y l l e r d e erhält man, wenn man Beryllerde in überschüssiger Schwefelsäure auflöst, die Auflösung, bis Schwefelsäure weggeht, abdampft, und dann Alkohol hinzusetzt, welcher die überschüssige Säure auflöst. Aus einer concentrirten Auflö-

sung der zurückgebliebenen Verbindung erhält man das Salz in bestimmbaren Krystallen $\dddot{\bar{Be}}\dddot{S}^3+12\dot{\bar{H}}$. Sie verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Beryllerdehydrat zu basischen Salzen und mit schwefelsaurem Kali zu einem krystallinischen Doppelsalze, $3\dot{K}\dddot{S}+\dddot{\bar{Be}}\dddot{S}^3+6\dot{\bar{H}}$.

Kohlensaure Beryllerde.

296. **Kohlensaure Beryllerde** fällt als flockiger Niederschlag, $\dddot{\bar{Be}}\ddot{C}+5\dot{\bar{H}}$, wenn man ein Beryllerdesalz mit kohlensauren Alkalien versetzt, als körniger Niederschlag, wenn man die Lösung der Beryllerde in kohlensaurem Ammoniak kocht.

Chlorberyllium, $\bar{Be}\,Cl^3$.

297. **Chlorberyllium** erhält man wie das Chloraluminium; erhitzt, schmilzt es zuerst, und sublimirt sich dann in weifsen Nadeln, die an der Luft rasch zerfliefsen. Dampft man die Auflösung desselben zur Trockne und erhitzt den Rückstand, so bleibt reine Beryllerde zurück.

Schwefel-, Phosphor-Beryllium.

298. **Schwefel- und Phosphorberyllium** erhält man, wenn man das Metall in Schwefel- und Phosphordampf erhitzt.

In der Natur kommen drei Verbindungen der Beryllerde vor, die sich durch besondere Schönheit auszeichnen, und wovon die beiden letztern bekannte Edelsteine sind. Der *Euklas*, ($2\dddot{\bar{Be}}\dddot{Si}+\dddot{\bar{Al}}^2\dddot{Si}$), der *Chrysoberyll* oder *Cymophan* ($\dddot{\bar{Be}}\dddot{\bar{Al}}^3$) und der *Smaragd* ($\dddot{\bar{Be}}\dddot{Si}+\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}$). Dieser enthält ein wenig Chromoxyd und ist dadurch grün gefärbt; dieselbe Verbindung kommt weniger ausgezeichnet, schwach grün oder gelb gefärbt, und undurchsichtig vor, zuweilen in sehr grofsen Krystallen, und wird alsdann *Beryll* genannt.

11. Zirconium.

Zirconium.

299. Wird Fluorzirconium auf ähnliche Weise, wie Fluorkieselkalium (s. Bd. I, 1. Kiesel), mit Kalium erhitzt, so bildet sich Fluorkalium und Zirconium wird ausgeschieden, welches, wenn die erkaltete Masse in Wasser geworfen wird, als schwarzes Pulver, dem Kohlenpulver

Darstellung.

vollkommen ähnlich, zurückbleibt; etwas Zirconerdehydrat, womit es gemengt ist, nimmt man durch Digeriren mit Salzsäure bei +40 weg. Das Zirconium wird zuerst mit Salmiak ausgewaschen, um vollständig Chlorzirconium, und dann mit Alkohol, um den Salmiak wegzuschaffen; wäscht man es mit Wasser aus, so suspendirt das Zirconium sich im Wasser und geht durch die Poren des Filtrums.

Eigenschaften.

Das Zirconium, welches man auf diese Weise erhält, ist ein schwarzes Pulver, welches unter dem Polirstahl den Glanz des Eisens annimmt und sich zu graphitähnlichen Schuppen zusammendrücken läfst. In offener Luft erhitzt, verbrennt es, bevor es rothglühend wird. Mit Kali- und Natronhydrat geschmolzen, oxydirt es sich, indem es das Wasser derselben zersetzt. Von den Auflösungen des Alkali und von concentrirten Säuren wird es kalt gar nicht, kochend nur unbedeutend aufgelöst; Fluorwasserstoffsäure löst es dagegen unter Wasserstoffentwickelung auf.

Zirconerde.

300. Die Zirconerde. Sie kommt nur in wenigen Verbindungen in der Natur vor, von denen die bekannteste der *Zircon* ist, $\dddot{\bar{Zr}}\dddot{Si}$, welcher, wenn er dunkelroth gefärbt ist, *Hyacinth* genannt wird; er ist als Edelstein bekannt und kommt häufig im Handel vor. Er besteht aus 65,5 p. C. Zirconerde und 34,5 p. C. Kieselsäure.

Darstellung.

Man erhält die Zirconerde am leichtesten rein, wenn man Zircone von Ceylon oder Expailly glüht, und diejenigen aussucht, welche farblos geworden sind und keine Flecken zeigen; ein Beweis, dafs sie frei von Eisenoxyd sind. 1 Th. des feinen geschlämmten Pulvers dieser Krystalle wird mit 4 Th. kohlensaurem Natron in einem Platintiegel, welchen man in einen hessischen Tiegel, in den Magnesia geschüttet ist, so dafs er nirgends mit dem Platin in Berührung kommt, hineingestellt hat, bei einer sehr starken Hitze in dem Gebläseofen geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser übergossen, wobei ein

ein schweres krystallinisches Pulver, welches eine Verbindung von Zirconerde mit Natron ist, zurückbleibt; nachdem es gut ausgewaschen ist, übergiefst man es mit Salzsäure und dann mit Wasser, worin es sich vollständig löst. Durch Ammoniak wird aus der Lösung Zirconerdehydrat als eine weifse Masse, $\overset{\cdots}{\overline{Zr}}\,\dot{\overline{H}}^3$, gefällt, welche man auswäscht und glüht.

Eigenschaften.

Die geglühte Zirconerde ist ein weifses, in Wasser unlösliches, unschmelzbares Pulver von 4,3 spec. Gewicht; sie ist in Säuren unlöslich, ausgenommen in concentrirter Schwefelsäure. Wird Zirconerdehydrat erhitzt, so entsteht kurz vor dem Rothglühen eine Feuererscheinung, indem eine innigere Verbindung der Bestandtheile Statt findet, wie dieses schon früher erwähnt ist, sie ist nachher in Säuren unlöslich. Das Hydrat der Zirconerde löst sich, frisch gefällt, leicht in Säuren auf; wird es aber mit heifsem Wasser übergossen oder getrocknet, so findet dieses nur schwierig Statt. Das Hydrat ist in geringer Menge in kohlensaurem Ammoniak löslich. In kohlensaurem Natron oder Kali ist es, wenn es einmal ausgeschieden ist, unlöslich; setzt man aber eine Auflösung der Zirconerde zu einer Auflösung dieser Salze, so dafs im Ausscheidungsaugenblick es gleich aufgelöst werden kann, so scheidet es sich nicht aus. Die Zirconerde bildet häufig basische Salze; die Zirconerdesalze werden durch schwefelsaures Kali gefällt, indem saures schwefelsaures Kali und basisch schwefelsaure Zirconerde sich bilden; sie schmecken rein zusammenziehend. Die Zusammensetzung der Zirconerde hat man durch die Untersuchung des schwefelsauren Salzes bestimmt; sie enthält darnach 26,31 p. C. Sauerstoff.

Schwefelsaure Zirconerde.

301. Schwefelsaure Zirconerde erhält man, wenn man Zirconerdehydrat in Schwefelsäure auflöst, oder wenn man die geglühte Zirconerde fein pulvert, mit etwas verdünnter Schwefelsäure digerirt, und so lange erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verjagt ist; die Verbindung löst sich leicht in kochendem Wasser auf.

II. 16

Setzt man zu der Auflösung nach und nach Schwefelsäure, so sondert sich die schwefelsaure Zirconerde, die in einer concentrirten Säure unlöslich ist, in Krystallen aus, welche, erwärmt, Wasser abgeben und fast bis zum Rothglühen erhitzt werden können, ohne sich zu zersetzen.

Oxalsaure Zirconerde ist in Wasser und im Ueberschufs von Oxalsäure unlöslich.

Schwefel-, 302. Schwefelzirconium erhält man, wenn Zirconium mit Schwefel in einem mit Wasserstoff gefüllten Rohr erhitzt wird; es ist ein pulverförmiger brauner Körper, welcher von der Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure nicht verändert wird.

Chlor- 303. Chlorzirconium erhält man, wenn man über glühende, mit Kohle gemengte Zirconerde Chlor leitet, als krystallinisches Sublimat. Aus einer sauren Auflösung der Zirconerde in Salzsäure erhält man Krystalle, $\overline{Zr}\overline{Cl}^3 + 2\dddot{\overline{Zr}}$, welche an der Luft verwittern und sich leicht in Wasser lösen.

Fluor-Zirconium. 304. Fluorzirconium stellt man dar, indem man Zirconerdehydrat in Fluorwasserstoffsäure auflöst, bei gelinder Wärme abgedampft, erhält man es in Krystallen. Fluorkalium geht mit Fluorzirconium zwei Verbindungen ein. Die erste ($2K\overline{F} + \overline{Zr}\overline{F}^3$) erhält man, wenn man Fluorzirconium in Fluorkalium, die zweite ($3K\overline{F} + 2\overline{Zr}\overline{F}^3$), wenn man Fluorkalium in Fluorzirconium tröpfelt, beide sind in kochendem Wasser löslich und sondern sich beim Erkalten der Auflösung in Krystallen aus. Durch Glühen werden sie nicht zersetzt.

Norerde. 305. In den norwegischen Zirkonen und in denen vom Ilmgebirge kommt mit der Zirconerde eine andere ihr ähnliche Erde vor, die nicht durch schwefelsaures Kali aus ihren Salzlösungen gefällt wird und ein niedrigeres Atomgewicht hat. Sie ist Norerde genannt worden.

306. Zwei andere Oxyde, die noch weniger untersucht worden sind, kommen mit Ceroxyd und Zirkonerde im

Eudialyt vor. Weitere Untersuchungen dieser Körper und ihrer Verbindungen sind noch nothwendig, um über ihre Existenz zu entscheiden.

12. Thorium.

307. Das Thorium und Chlorthorium werden ganz so wie das Aluminium und Chloraluminium dargestellt. Man erhält das Thorium als ein schweres, dunkelgraues Pulver, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt; es ist dem Aluminium in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich. Schwefel- oder Salpetersäure bewirken nur sehr langsam eine Oxydation und Auflösung desselben; von Chlorwasserstoffsäure wird es rasch in der Wärme aufgelöst.

Thorium.

308. Die Thorerde kommt in zwei sehr seltenen Mineralien vor, im *Thorit* und *Pyrochlor*. Man gewinnt sie rein, indem man den Thorit, welcher 57 p. C. Thorerde enthält, fein gepulvert, mit Salzsäure zersetzt, die erhaltene Masse zur Trockne abdampft, dann mit Wasser auszieht, aus der Auflösung Zinn und Blei mit Schwefelwasserstoff ausscheidet, die filtrirte Flüssigkeit mit Ammoniak fällt, den ausgewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure auflöst, und die Auflösung durch Eindampfen stark concentrirt; dabei sondert sich schwefelsaure Thorerde als weifses Pulver aus, welches man mit heifsem Wasser etwas auswäscht. Die schwefelsaure Thorerde wird durch Glühen zersetzt und reine Thorerde bleibt zurück. Sie ist weifs und hat ein spec. Gewicht von 9,402; sie ist also die schwerste der Erdarten. Fällt man ein Thorerdesalz mit Ammoniak, so erhält man Thorerdehydrat als einen voluminösen Niederschlag. Es ist in den reinen Alkalien unlöslich, in den kohlensauren dagegen leicht löslich, und zwar mehr bei der gewöhnlichen Temperatur, als bei einer erhöhten; nafs löst es sich leicht in Säuren auf. Die gesättigten Auflösungen haben einen rein zusammenziehenden Geschmack. Die geglühte Erde

Thorerde und Salze derselben.

ist in den Säuren, die Schwefelsäure ausgenommen, unlöslich.

Die Thorerde hat nur sehr schwache Verwandtschaft zu den Säuren. Die schwefelsaure Thorerde ist in heifsem Wasser viel weniger löslich, als in kaltem: mit schwefelsaurem Kali verbindet sie sich zu einem Doppelsalze, welches in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali löslich ist.

Die Thorerde enthält 11,835 p. C. Sauerstoff; ihre Zusammensetzung ist durch die Untersuchung ihres schwefelsauren Salzes bestimmt worden.

309. Schwefel- und Phosphorthorium erhält man durch Erhitzen von Thorium in Schwefel- oder Phosphordämpfen.

13. Yttrium.

Yttererde. Darstellung.

310. Die Yttererde kann man sich nur in geringer Menge verschaffen, denn sie kommt nur in einigen sehr seltenen Mineralien vor, in dem *Gadolinit*, *Yttrotantal*, dem *Orthit* u. s. w. Der Gadolinit besteht aus einer Verbindung von Kieselsäure mit verschiedenen Basen. Durch Salpetersäure wird er zerlegt; nachdem man auf gewöhnliche Weise die Kieselsäure abgeschieden hat, versetzt man die Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak, wodurch oxalsaures Ceroxyd, Lanthanoxyd, oxalsaure Yttererde mit noch zwei andern Erden, etwas oxalsaurem Manganoxydul und oxalsaurer Kalkerde gefällt werden. Der Niederschlag wird geglüht, der Rückstand in Salzsäure gelöst und die Auflösung zuerst mit schwefelsaurem Kali versetzt, wodurch, wie es beim Cer angeführt werden wird, das Cer- und Lanthanoxyd ausgeschieden werden, und dann mit oxalsaurem Kali. Den geglühten Niederschlag wäscht man aus, löst ihn in Salpetersäure, dampft die Lösung ein und erhitzt sie, bis das Mangansalz zersetzt worden ist. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus, Manganoxyd bleibt ungelöst,

die Lösung wird mit Ammoniak versetzt, Kalkerde bleibt gelöst, die Yttererde und die zwei andern Erden fallen als Hydrate flockig nieder; auf dem Filtrum werden sie gelatinös. Weder in einer kalten noch kochenden Lösung von Kalihydrat löst sich dieser Niederschlag, dagegen leicht in einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak. Die drei in diesem Niederschlag enthaltenen Erden haben ungleiche Verwandtschaft zu den Säuren und diese Eigenschaft benutzt man zur Trennung derselben. Fällt man eine salpetersaure Lösung derselben so mit Ammoniak, dafs bei jedem Zusatz desselben etwa nur ein Zehntel niedergeschlagen wird, so besteht der erste Niederschlag aus einem basisch salpetersauren Salz, welches beim Glühen einen tief gelben Rückstand läfst. Beim folgenden nimmt die gelbe Färbung ab, das basisch salpetersaure Salz aber wird beim Trocknen roth; die letzten Niederschläge sind blos Hydrate und hinterlassen beim Glühen einen weifsen Rückstand, sie bestehen aus reiner Yttererde. Die erstern enthalten die Erbinerde und die mittleren die Terbinerde.

Eigenschaften der Yttererde.

Die reine Yttererde ist farblos, in Wasser unlöslich, geschmacklos und unschmelzbar; sie ist schwerer als die Baryterde. Sie hat grofse Verwandtschaft zu den Säuren und erhitzt sich damit stark, ihre neutralen Salze schmecken anfangs süfs, nachher zusammenziehend; sie sind farblos.

Schwefelsaure,

311. Die schwefelsaure Yttererde ist in ungefähr 50 Th. Wasser löslich, kann krystallisirt erhalten werden und enthält Krystallisationswasser; mit schwefelsaurem Kali bildet sie ein in 16 Th. kaltem Wasser lösliches Doppelsalz.

oxalsaure Yttererde.

312. Oxalsaure Yttererde ist in Wasser unlöslich; essigsaure, welche man in Krystallen erhalten kann, ist in 9 Th. löslich. Löst man Yttererde in Chlor-, Jod- oder Bromwasserstoffsäure auf, und läfst die concentrirten Auflösungen unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen, so erhält man Krystalle.

Schwefel-, Phosphor-, Chlor-Yttrium.

313. **Schwefelyttrium, Phosphoryttrium** und **Chloryttrium** erhält man, wie die entsprechenden Aluminiumverbindungen. Sie sind nicht flüchtig.

314. Die Terbinerde hat man bisher noch nicht rein von den beiden mit ihr vorkommenden Erden darstellen können. Ihr schwefelsaures Salz verwittert bei 50°, während das der Erbinerde bei 80° längere Zeit unverändert bleibt.

Da die Erbin- und Terbinerde erst in neuester Zeit entdeckt und noch wenig studirt sind und das, was von der Yttererde bisher angeführt wurde, sich auf das Gemenge der drei Erden bezieht, so müssen noch weitere Untersuchungen abgewartet werden, bevor die Eigenschaften der Metalle dieser Erden und ihrer Verbindungen angeführt werden können.

14. Cer. 15. Lanthan. 16. Didym.

Vorkommen der drei Oxyde.

315. Die Oxyde des Cers, Lanthans und Didyms kommen in verschiedenen Mineralien, im *Cerit*, *Gadolinit*, *Orthit*, *Allanit*, *Yttrocerit*, *Kryptolith*, *Fluorcerium* vor, und zwar stets zusammen, aber in verschiedenen Verhältnissen. Den Cerit findet man in der Bastnäs-Grube bei Riddarhytta in Schweden in solcher Menge, dafs, wenn diese Oxyde zu technischen Zwecken oder wissenschaftlichen Arbeiten von gröfserem Umfange angewandt werden sollten, welches bisher noch nicht geschehen ist, man sie in ziemlicher Menge erhalten kann. Die übrigen Mineralien, worin man jene Oxyde entdeckt hat, sind selten. Der Cerit besteht aus 68,6 Th. dieser Oxyde, 18 Th. Kieselsäure, 1,25 Th. Kalkerde, 2 Th. Eisenoxyd und 9,5 Th. Wasser. Gepulvert und mit Königswasser gekocht, wird er zersetzt. Die Kieselsäure wird vollständig abgeschieden, wenn man die Auflösung zur Trockne abdampft und den Rückstand unter Erwärmen wieder auflöst. Durch benzoësaures Ammoniak fällt man das Eisenoxyd, und

Darstellung derselben aus dem Cerit.

durch Ammoniak die drei Oxyde; löst man diese in Schwefelsäure und vielem Wasser auf und hängt in die Auflösung eine Kruste von schwefelsaurem Kali, so verbinden sie sich damit zu Doppelsalzen, welche in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali unlöslich sind und sich daher ausscheiden. Diese Eigenschaft der Doppelsalze wird benutzt, um die Oxyde rein auszuscheiden; löst man die Doppelsalze in reinem Wasser auf, so kann man durch langsames Verdampfen der Auflösung Krystalle erhalten.

Ceroxydoxydul.

316. Um das Oxyd des Cer's von den beiden andern Oxyden zu trennen, übergiefst man die vermittelst Kali aus einer salzsauren Auflösung gefällten Hydrate mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat und leitet einen Strom von Chlor, bis dieses vorwaltet, hinein. Das Cer scheidet sich als Ceroxydoxydul aus, und Lanthan, Didym und etwas Cer lösen sich als Chlorverbindungen; diese Auflösung fällt man mit Kali, versetzt den Niederschlag mit Kalilösung, leitet wieder Chlor hinein und wiederholt diese Operation so häufig, bis kein Ceroxydoxydul sich mehr ausscheidet. Dieses übergiefst man mit Chlorwasser, digerirt es dann mit Kali und nachher die entstandene Kaliverbindung mit Salpetersäure. Schwach geglüht ist der Rückstand citronengelb, das Hydrat ist hellgelb; mit Salzsäure digerirt bildet es Cerchlorür, indem sich Chlor entwickelt. Aus dieser Auflösung kann man die unlöslichen Ceroxydulsalze durch Ausfällen erhalten; die löslichen durch Auflösen des kohlensauren Ceroxyduls in Säuren. Der Geschmack der Ceroxydulsalze ist intensiv süfs, der Nachgeschmack zusammenziehend.

Lanthanoxyd

317. Um das Lanthanoxyd zu erhalten, fällt man die gelösten Chlorverbindungen des Lanthans und Didyms mit Kali, löst den ausgewaschenen Niederschlag in Schwefelsäure auf, dampft die Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist. Man trägt ihn darauf in kleinen Mengen in so viel stark abgekühltes Wasser als zur Lösung nöthig

Schwefelsaures Lanthanoxyd. ist, ein; die klare Auflösung erhitzt man darauf bis 40°, wodurch das schwefelsaure Lanthanoxyd sich ausscheidet. Die zurückbleibende Auflösung dampft man wiederum ein, den Rückstand erhitzt man, bis alles Wasser ausgetrieben ist, löst ihn in kaltem Wasser und erhitzt die Flüssigkeit wiederum bis 50°. Die Auflösung enthält alsdann das schwefelsaure Didymoxyd. Das ausgeschiedene schwefelsaure Lanthanoxyd reinigt man, indem es wiederholt entwässert, in kaltem Wasser aufgelöst und daraus durch Erwärmen wieder ausgeschieden wird; rein ist es farblos. Dieses Salz ist bei 23° in 42,5, bei 100° in 115 Th. Wasser löslich, unter 13° in weniger als 6 Th. Wasser. Aus einer verdünnten Auflösung erhält man es beim Verdampfen in kleinen Krystallen mit 3 Atomen Wasser. Das Lanthanoxyd erhält man, wenn das schwefelsaure Salz durch kohlensaures Ammoniak gefällt und der Niederschlag geglüht wird, als weifses Pulver. Mit Wasser übergossen, verbindet es sich damit zu Lanthanoxydhydrat, welches in verdünnten Säuren leicht löslich ist und damit farblose Salze liefert. Es ist eine so starke Basis, dafs es, mit einer Lösung von Salmiak gekocht, Ammoniak daraus entwickelt.

Didymoxyd. 318. Um das Didymoxyd rein zu erhalten, versetzt man die Lösung des schwefelsauren Didymoxyds mit verdünnter Schwefelsäure und läfst sie an einem warmen Orte verdunsten, wobei sich gröfsere rothe Krystalle und kleine Prismen aussondern. Die grofsen rothen Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren. Sie lösen sich bei 15° in 5 Th., bei 100° in 50,5 Th. Wasser auf. Aus der Lösung fällt Kali Didymoxydhydrat, welches blau violett aussieht und, geglüht, Didymoxyd, welches braun ist, zurückläfst. Die Salze desselben sind amethystroth.

319. Zwar sind viel mehr Thatsachen über diese Körper bekannt, als hier angeführt worden; ein grofser Theil derselben betrifft aber das Gemenge der drei Oxyde, ein anderer Theil bedarf bei der grofsen Schwierigkeit, diese

Substanzen rein darzustellen, noch der Bestätigung und wir dürfen hoffen, da der Entdecker des Lanthans und Didyms noch mit diesen Substanzen sich beschäftigt, bald eine genauere Kenntnifs derselben zu erhalten.

17. Mangan.

320. Mangan, welches noch Kohle und Kiesel enthält, erhält man, wenn man im Gebläseofen (Bd. I. 1., s. Gebläseofen) in einem Kohlentiegel kohlensaures Manganoxydul, welches man mit so viel Kohle, als zur Reduction nothwendig ist, innig gemengt hat, stark erhitzt; es wird mit etwas kohlensaurem Manganoxydul in einem Tiegel umgeschmolzen, welchen man sorgfältig verschliefst und in einen andern stellt, wobei Kiesel und Kohle auf Kosten des Manganoxyduls sich oxydiren.

Darstellung des Mangans.

321. Das Manganmetall hat eine graue Farbe, läfst sich etwas feilen, ist jedoch noch so spröde, dafs es sich zerreiben läfst; es hat einen feinkörnigen Bruch und ein spec. Gewicht von 8. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Mangan sehr rasch, indem es zu einem dunkelbraunen Pulver, Manganoxydhydrat, zerfällt; mit Wasser in Berührung entwickelt es Wasserstoffgas. Am besten bewahrt man es in zugeschmolzenen Glasröhren auf.

Eigenschaften.

322. Das Mangan verbindet sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit dem Sauerstoff; die niedrigste Oxydationsstufe ist eine starke Basis und steht an Verwandtschaft zum Sauerstoff der Magnesia nur wenig nach; die zweite ist eine schwache Basis, schwächer als die Thonerde; die dritte weder Basis, noch Säure; die vierte eine starke Säure, und die fünfte eine noch stärkere. Aus diesem Verhalten ersieht man, wie mit den Proportionen Sauerstoff, welche in einer Verbindung enthalten sind, die Eigenschaften derselben in Zusammenhang stehen.

Oxydationsstufen.

Mangan-oxydul, $\dot{Mn}$.

323. Das **Manganoxydul** erhält man, wenn man reines Mangansuperoxyd, Manganoxydhydrat oder kohlensaures Manganoxydul in einem Rohre erhitzt und darüber Wasserstoff streichen läſst (Bd. I., 1. §. 37.). Ein graugrüner Körper, welcher das Gefüge der angewandten Substanz hat, bleibt alsdann zurück. Auf diese Weise bereitet, ist es aber sehr porös, und es verbindet sich aus diesem Grunde leicht mit dem Sauerstoff der Luft. Um es aufzubewahren, schmilzt man das Reductionsrohr an beiden Enden zu. Wird es dagegen in einem stark glühenden Porcellanrohre dargestellt, so erhält man es als eine grüne, zusammengeschmolzene Masse, welche sich nicht weiter oxydirt. Setzt man zu einer Auflösung von Manganchlorür oder einem Manganoxydulsalze Kali hinzu, so fällt ein weiſser Niederschlag, **Manganoxydulhydrat**, nieder, welcher beim Zutritt der Luft dunkelbraun wird, indem er sich zu Manganoxydhydrat oxydirt. Die Salze des Manganoxyduls sind in verdünnten Lösungen und in kleinen Krystallen farblos, in concentrirten Lösungen und gröſseren festen Massen haben sie einen Stich ins Röthliche; die Farbe rührt aber nicht vom Oxyd her, da sie durch Schwefelwasserstoff, welches das Oxyd in Oxydul umändert, nicht weggenommen wird.

Manganoxydulhydrat.

Schwefelsaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\dddot{S}$.

324. **Schwefelsaures Manganoxydul** stellt man am bequemsten dar, wenn man 2 Th. reinen Braunstein mit 1 Th. Schwefelsäure in einem hohen Tiegel sehr langsam erwärmt und, wenn die Entwickelung des Sauerstoffs aufgehört hat (Bd. I. 1. §. 16.) und die Masse trocken geworden ist, bis nahe zur Rothglühhitze erhitzt; das schwefelsaure Manganoxydul zieht man mit Wasser aus. War Eisenoxyd vorhanden, so bleibt es zurück, da das schwefelsaure Eisenoxyd, wenn es sich überhaupt gebildet hat, bei der angewandten Temperatur zerlegt wird. Man kann auch durch Glühen eines Gemenges von gleichen Theilen Eisenvitriol und Braunstein schwefelsaures Manganoxydul erhalten.

Verbindungen desselben mit Wasser, $\dot{Mn}\dddot{S}+7\dot{H}$.

325. Läfst man das schwefelsaure Manganoxydul bei und unter 6° krystallisiren, so enthalten die Krystalle 7 Atome Wasser. Bei 15° zerfallen diese Krystalle sehr schnell an der Luft; ihre Form ist die des gewöhnlichen Eisenvitriols. Krystallisirt es bei 7° und darüber bis zu 20°, so enthalten die Krystalle 5 Atome Wasser, und ihre Form ist die des Kupfervitriols; diese Krystalle pflegt man am häufigsten zu erhalten. Bei einer Temperatur über 20° bis zu 30° krystallisirt, enthalten die Krystalle 4 Atome Wasser, ihre Form ist alsdann ein gerades rhombisches Prisma. Auch das schwefelsaure Eisenoxydul und mehrere andere schwefelsaure Salze kann man mit denselben Proportionen Wasser und unter derselben Form erhalten. Ist schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Manganoxydul in einer Auflösung, so krystallisiren sie zusammen. Auch kann man Eisenvitriol in eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul legen, und bei 0° wird der Krystall sich regelmäfsig vergröfsern. Diesen Krystall kann man sich wiederum in einer Eisenvitriol-Auflösung vergröfsern lassen und so einen Krystall erhalten, welcher aus verschiedenen Schichten von schwefelsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul besteht. Aehnliche Versuche kann man mit den übrigen isomorphen Salzen anstellen. Erhitzt man die Krystalle des schwefelsauren Manganoxyduls, so geht das letzte Atom Wasser erst nahe bei der Rothglühhitze fort. Etwas unter 210° bleibt noch ein Atom Wasser zurück. Das schwefelsaure Manganoxydul ist bei der gewöhnlichen Temperatur in 2 Th., bei 50°, wobei die Löslichkeit am gröfsten ist, in weniger als 1 Th. Wasser löslich.

$\dot{Mn}\dddot{S}+5\dot{H}$.

$\dot{Mn}\dddot{S}+4\dot{H}$.

Doppelsalze desselben.

326. Das schwefelsaure Ammoniak und schwefelsaure Natron verbinden sich mit dem schwefelsauren Manganoxydul zu Doppelsalzen, $NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{Mn}\dddot{S}+6\dot{H}$ und $\dot{Na}\dddot{S}+\dot{Mn}\dddot{S}+5\dot{H}$, welche man leicht erhält, wenn man concentrirte Auflösungen dieser Salze mit einander mengt. Das Natronsalz verwittert an der Luft; läfst man die

Auflösung bei erhöhter Temperatur krystallisiren, so erhält man ein Doppelsalz mit weniger Wasser, $\dot{Na}\dddot{S}+\dot{Mn}\dddot{S}+2\dot{\overline{H}}$.

Darstellung anderer Manganoxydulsalze.

327. Indem man durch lösliche Salze der Baryterde oder des Bleioxyds das schwefelsaure Manganoxydul fällt, kann man leicht andere Manganoxydulsalze darstellen, z. B. essigsaures Manganoxydul, welches leicht krystallisirt; die übrigen stellt man durch Zersetzung des kohlensauren Manganoxyduls durch die Säure, mit welcher man das Manganoxydul verbinden will, dar.

Kohlensaures Manganoxydul, Manganspath, $\dot{Mn}\ddot{C}$.

328. Kohlensaures Manganoxydul, $\dot{Mn}\ddot{C}$, kommt in dcr metallführenden Gangformatinn fast ganz rein als *Manganspath*, oder in verschiedenen Verhältnissen mit kohlensaurem Eisenoxydul zusammen krystallisirt als Spatheisenstein vor, zu dem es sich gerade so verhält wie das schwefelsaure Manganoxydul zum schwefelsauren Eisenoxydul. Beim Eisen und bei der Theorie der Gangbildung werde ich auf diese Verbindung weitläufig zurückkommen. Man erhält es mit Wasser verbunden, $2\dot{Mn}\ddot{C}+\dot{\overline{H}}$, wenn man ein Manganoxydulsalz oder Manganchlorür durch kohlensaure Alkalien fällt; es löst sich wie kohlensaure Kalkerde in Wasser, welches Kohlensäure enthält, auf, und findet sich auf diese Weise in einigen Quellen. Der Luft ausgesetzt, wird es zersetzt, indem sich das Oxydul höher oxydirt.

Phosphorsaures Manganoxydul.

329. Phosphorsaures Manganoxydul. Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul phosphorsaures Natron hinzu, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, $\dot{Mn}^3\overline{\dddot{P}}+4\dot{\overline{H}}$; setzt man gleich nach dem phosphorsauren Natron noch Ammoniak hinzu und digerirt eine Zeitlang in einer verschlossenen Flasche, so erhält man kleine Schuppen von Perlmutterglanz $(\overline{NH}^3\dot{\overline{H}}+2\dot{Mn})\overline{\dddot{P}}+2\dot{\overline{H}}$.

Manganchlorür, $Mn\overline{Cl}$.

330. Manganchlorür erhält man rein, wenn man stark geglühtes Mangansuperoxyd (Braunstein) mit Sal-

miak mengt und stark erhitzt; bei einem Ueberschufs des erstern wirkt nur dieses auf den Salmiak ein und nicht das beigemengte Eisenoxyd, indem es durch einen Theil des Wasserstoffs des Ammoniaks zu Manganoxydul reducirt wird, welches mit der Chlorwasserstoffsäure Wasser und Manganchlorür bildet. Das Manganchlorür zieht man mit Wasser aus; abgedampft erhält man es in Krystallen, $Mn Cl + 4\dot{H}$, welche, bis 100° erhitzt, die Hälfte ihres Wassers abgeben; stärker erhitzt, gehen zuerst auch die beiden andern Atome fort, und darauf schmilzt, wenn man die Luft abgehalten hat, die wasserfreie Verbindung; bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich. Löst man das wasserfreie Chlorür in heifsem wasserfreien Alkohol auf, so krystallisirt beim Erkalten der Auflösung eine Verbindung von Manganchlorür und Alkohol heraus.

Schwefelmangan, Manganglanz, MnS.

331. Schwefelmangan kommt in der Natur vor; zerrieben giebt es ein grünes Pulver, im compacten Zustande sieht es schwarz aus. Erhitzt man Braunstein (Bd. I. 2., s. schweflichte Säure) mit Schwefel im Ueberschufs und zu wiederholten Malen, so bleibt Schwefelmangan als grüne Masse zurück. Fällt man Manganoxydulsalze durch lösliche Schwefelmetalle oder essigsaures Manganoxydul durch Schwefelwasserstoff, so erhält man einen gelblichrothen Niederschlag; erhitzt giebt er 2—2½ p. C. Wasser ab, welches zu wenig ist, als dafs es chemisch gebunden sein könnte, und ein grüner Körper bleibt zurück. Das Schwefelmangan entspricht dem Manganoxydul. Schmilzt man schwefelsaures Manganoxydul mit Kohle, kohlensaurem Kali und Schwefel zusammen und zieht die Masse nachher mit Wasser aus, so bleibt eine Masse von dunkelrothen Blättchen, $KS + 3MnS$ zurück, nimmt man statt kohlensaures Kali, kohlensaures Natron, eine Massse von kleinen hellrothen nadelförmigen Krystallen, $NaS + 3MnS$, welche in Wasser und Alkohol unlöslich sind.

Manganoxyd, Braunit, $\ddot{Mn}$.

332. Manganoxyd kommt in der Natur krystallisirt vor und wird von den Mineralogen *Braunit* ge-

nannt. Man erhält es, wenn man salpetersaures Manganoxydul oder Mangansuperoxyd gelinde erhitzt. Im fein vertheilten Zustande sieht es braun aus.

Manganoxydhydrat, Manganit, $\ddot{M}n + \dot{H}$.

Manganoxydhydrat erhält man, wenn man eine Manganoxydverbindung, z. B. schwefelsaures Manganoxyd, mit Alkalien fällt; es kommt in der Natur zuweilen rein und krystallisirt, *Manganit*, sehr häufig aber mit dem Braunstein innig gemengt vor. Das Manganoxydhydrat, $\ddot{M}n + \dot{H}$, enthält 10 p. C. Wasser. Mit Manganoxyd färbt man baumwollene und andere Zeuge braun, indem man das Zeug zuerst in eine Auflösung von Manganchlorür oder schwefelsaurem Manganoxydul taucht, die Auflösung darauf eintrocknen läfst, und es dann durch eine Auflösung von Kali zieht; das Manganoxydulhydrat, welches sich auf und zwischen den Fäden des Zeuges niederschlägt, ändert sich an der Luft in Manganoxydhydrat um.

333. Das Manganoxyd ist eine sehr schwache Basis. Wenn man Mangansuperoxyd gelinde mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man eine rothe Auflösung, aus welcher, wenn man dazu schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak hinzusetzt, ein Doppelsalz krystallisirt, dessen Form ein Octaeder ist, und welches eine dem Kali oder Ammoniakalaun analoge Zusammensetzung hat; ein Beweis, dafs das Manganoxyd eine eigenthümliche Oxydationsstufe ist und nicht etwa eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Manganoxydul. Das Doppelsalz wird durch Wasser zersetzt, indem Manganoxydhydrat sich ausscheidet.

Manganoxydoxydul, Hausmannit, $\dot{M}n \ddot{M}n$.

334. Manganoxydoxydul, $\dot{M}n \ddot{M}n$, erhält man stets, wenn man ein Oxyd des Mangans beim Zutritt der Luft stark erhitzt, von rothbrauner Farbe. Es kommt in der Natur krystallisirt vor und wird von den Mineralogen *Hausmannit* genannt.

Manganchlorid, $Mn\,Cl^3$.

335. Manganchlorid erhält man, wenn man Manganoxydhydrat, welches man aus einer wässerigen Auf-

lösung ausgefällt hat, mit kalter Chlorwasserstoffsäure übergiefst. Erwärmt man die Auflösung, welche eine rothe Farbe hat, so entweicht Chlor, bis Manganchlorür zurückbleibt.

Manganfluorid.

336. Manganfluorid kann man in Krystallen erhalten, wenn man Manganoxydhydrat mit Fluorwasserstoffsäure übergiefst.

Mangancyanid, Mn Gy³.

337. Mangancyanid erhält man, wenn man essigsaures Manganoxydul mit Cyanwasserstoffsäure in Ueberschufs versetzt, dann mit Kali neutralisirt und abdampft; wobei durch Aufnahme von Sauerstoff das Mangancyanür sich in Manganoxydhydrat und Mangancyanid zersetzt, welches sich beim Erkalten der concentrirten Auflösung, mit Kaliumcyanür verbunden, daraus in rothen, im Wasser leicht löslichen Krystallen, 3KGy + Mn Gy³, ausscheidet. Auf dieselbe Weise, wie das Eisencyanür, kann man es mit andern Cyanmetallen verbinden (s. unten Eisencyanür).

Mangansuperoxyd, Mn.

338. Mangansuperoxyd kommt in der metallführenden Gangformation in solcher Menge vor, dafs es z. B. bei Ilfeld, bei Ilmenau und andern Orten durch Bergbau gewonnen wird, und unter dem Namen *Braunstein* im Handel vorkommt. Erhitzt man kohlensaures Manganoxydul in der Luft bis zu 260° oder salpetersaures Manganoxydul bis zum schwachen Rothglühen und zieht den Rückstand mit kochender Salpetersäure aus, so bleibt Mangansuperoxyd zurück. In der Natur, z. B. im Siegenschen, hat sich kohlensaures Manganoxydul, indem es sich in Kohlensäure auflöste, zu Manganoxydhydrat oxydirt und es ist sogar wahrscheinlich, dafs der Braunstein aus Manganoxydhydrat entstanden ist, indem an die Stelle des Wassers Sauerstoff getreten ist, denn er besitzt dieselbe Krystallform wie das Manganoxydhydrat und häufig findet man, dafs der äufsere Theil der Krystalle aus Mangansuperoxyd und der innere aus Manganoxydhydrat besteht; man kann dieses von jenem dadurch unterscheiden, dafs der Braunstein ein grauschwarzes, und das Mangan-

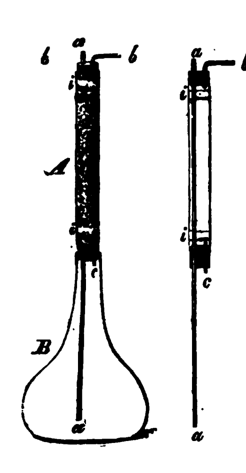
oxydhydrat ein braunes Pulver giebt. Der Braunstein findet sich zum gröfsten Theil so rein in der Natur, dafs er durch Aussuchen leicht von den fremden Bergarten getrennt werden kann. Dieser reine Braunstein (Braunstein erster Sorte) kommt in krystallisirtem Zustande in den Handel; die geringeren Sorten sind mit Bergarten gemengt. Aufserdem kommt noch eine pulverförmige Sorte vor, welche durch eine mechanische Aufbereitung der Erze gewonnen wird. Der Braunstein ist gewöhnlich mit mehr oder weniger Manganoxydhydrat gemengt.

Die Braunsteinprobe.

339. Da das Manganoxydhydrat nur wenig Sauerstoff und nur halb so viel Chlor, zu dessen Darstellung fast aller im Handel vorkommender Braunstein verwandt wird, als das Mangansuperoxyd giebt, so verliert der Braunstein durch eine solche Beimengung an Werth, und eine Untersuchung des käuflichen Braunsteins zur Bestimmung der Chlormenge, welche man damit erhalten kann, ist daher von Wichtigkeit. Man benutzt dazu die Eigenschaft des Manganoxyds und Superoxyds, mit verdünnter Schwefelsäure übergossen und mit Oxalsäure versetzt, diese in Kohlensäure umzuändern, $\ddot{Mn}$, $\bar{H}\dddot{S}$ und $\bar{H}\dddot{\bar{C}}$ $= \dot{Mn}\dddot{S}, 2\bar{H}$ und $2\ddot{C}$; 99¼ Th. reines Mangansuperoxyd geben 100 Th. Kohlensäure. Um den Gehalt an Mangansuperoxyd sogleich durch den Versuch in Procenten zu erhalten, wendet man 99¼ Gran des käuflichen Braunsteins an, und indem man den Verlust, der durch das Entweichen der Kohlensäure entsteht, in Granen bestimmt, findet man sogleich den Gehalt der Probe an reinem Mangansuperoxyd in Procenten. An Oxalsäure und Schwefelsäure kann man einen kleinen Ueberschufs anwenden, nämlich 120 Gran concentrirte Schwefelsäure, die man mit dem fünffachen Gewicht Wasser verdünnt, und 150 Gran Oxalsäure. Zur Gewichtsbestimmung kann man eine gewöhnliche Apothekerwaage anwenden und den Apparat, durch welchen man überhaupt das Gewicht entweichender Kohlensäure bestimmt. Dieser besteht aus einem Stehkolben *B*,

der

der ungefähr 3 Unzen Wasser fafst, in welchen ein Chlorcalciumapparat luftdicht aufgesteckt ist. Das Rohr *aa* geht durch den ganzen Apparat hindurch bis unter die Oberfläche der Flüssigkeit, das kleine obere kurze Rohr *b* und das untere *c* gehen nur durch den Kork; beide sind durch etwas Baumwolle *i* vom Chlorcalcium getrennt. Zuerst giefst man die verdünnte Schwefelsäure in den Kolben und schüttet dann die Oxalsäure hinein, stellt den Kolben mit dem Chlorcalciumrohr und einer ovalen Blechschale oder einem an drei Rändern umgebogenen Stück geglätteten Papiers auf die eine Wagschale, tarirt sie genau und trägt dann so viel fein gepulverten Braunstein auf die Blechschale oder das Papier, bis das Gewicht desselben 99¼ Gran beträgt, die man vorher auf die andere Schale gelegt hat, und schüttet ihn darauf in den Kolben, der sogleich mit dem Chlorcalciumrohr verschlossen wird. Den Kolben erwärmt man gelinde, bis die Entwickelung von Kohlensäure beginnt; die bei der Oxydation der Oxalsäure frei werdende Wärme ist in der Regel so grofs, dafs man nur gegen Ende der Operation den Kolben wieder etwas gelinde erhitzen mufs, damit aller Braunstein zersetzt werde. Die Kohlensäure aus dem Gefäfs saugt man mit dem Munde durch das kleine Rohr *b*, welches aus diesem Grunde etwas gebogen ist, aus, nachdem die Flüssigkeit erkaltet ist. Um die Kohlensäure aus der Flüssigkeit auszutreiben, erwärmt man diese noch einmal und entfernt sie nach dem Erkalten durch Aussaugen. Dann stellt man den Apparat mit der Blechschale oder dem Papier wieder auf die Wagschale und legt auf diese so viel Gewichte, dafs die Wage im Gleichgewicht steht,



Sie beruht auf Oxydation von Oxalsäure durch Braunstein.

$\ddot{\text{Mn}}$, $\dddot{\text{C}}$ u. $\dddot{\text{S}}$ $=$ $\dot{\text{Mn}}\dddot{\text{S}}$ u. $2\ddot{\text{C}}$.

wodurch man den Verlust an Kohlensäure findet. Braust der Braunstein mit Säuren auf, enthielt er also kohlensaure Salze, so bestimmt man diese auf dieselbe Weise durch einen vorläufigen Versuch und schüttet nachher erst die Oxalsäure hinzu, deren Gewicht mit dem des Apparats genau bestimmt wird. Auch andere organische Körper, z. B. Zucker, Stärke, Weinsteinsäure, reduciren das Mangansuperoxyd bei Gegenwart von Säuren; aufser Kohlensäure bilden sich bei diesen aber noch Nebenproducte. Durch den Versuch mit Oxalsäure findet man eigentlich, wie viel Sauerstoff der käufliche Braunstein abgiebt, wenn das darin enthaltene Mangansuperoxyd oder Manganoxyd zu Oxydul reducirt werden, und diese Menge Sauerstoff ist es auch, welche, indem sie sich mit dem Wasserstoff des Chlorwasserstoffs verbindet, freies Chlor giebt. 100 Th. Kohlensäure, die sich entwickeln, entsprechen $80\frac{2}{5}$ Th. Chlor; diese Menge würde man demnach aus $99\frac{1}{4}$ Th. reinem Mangansuperoxyd erhalten, also aus 100 Th. des letztern 81 Th. Chlor und man würde dazu 167 Th. Chlorwasserstoff verwenden müssen. Bei den käuflichen Sorten Braunstein, welche Manganoxydhydrat enthalten, findet man aus der Menge der Kohlensäure die Chlormenge, welche er geben kann; je mehr Manganoxydhydrat er aber enthält, desto mehr Chlorwasserstoff mufs man anwenden; die Menge Chlor ist aber stets dieselbe, welche die Probe anzeigt.

Zuweilen erhält man bei der Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein Stickstoff, manchmal auch Stickstoffoxyd und ein saures Wasser; wahrscheinlich rührt dieses von einer salpetersauren Verbindung her, welche dem Braunstein in sehr geringer Quantität beigemengt ist, und in dem Wasser, welches von der Oberfläche der Erde in die Gangmasse eindringt, aufgelöst war.

Hydrate des Mangansuperoxyds, $\ddot{Mn} + \dot{H}$,

340. Mangansuperoxydhydrat, $\ddot{Mn}\,\bar{H}$, erhält man als braunes Pulver, wenn man mangansaures Kali mit Wasser übergiefst, oder wenn man übermangansaure Salze mit Salpetersäure zersetzt; das braune Pulver sieht

im compacten Zustande fast ganz schwarz aus. Ein anderes Hydrat, $2\dot{Mn}+\dot{H}$, bildet sich, wenn man kohlensaures Manganoxydul in Wasser fein vertheilt und Chlor im Ueberschufs hineinleitet, oder wenn man ein Manganoxydulsalz mit unterchlorichtsaurem Natron fällt; ein drittes, $3\dot{Mn}+\dot{H}$, wenn bromsaures Manganoxydul sich zersetzt, und ein viertes, $4\dot{Mn}+\dot{H}$, wenn Manganoxydoxydul mit concentrirter Salpetersäure gekocht wird.

$2\dot{Mn}+\dot{H}$. $3\dot{Mn}+\dot{H}$. $4\dot{Mn}+\dot{H}$.

341. **Mangansäure.** Sie bildet sich durch die Einwirkung des Kali's auf das Mangansuperoxyd. Wenn man gleiche Theile Kali und Mangansuperoxyd zusammen glüht und auf die geglühte Masse Wasser giefst, so erhält man eine grüne Auflösung, welche kohlensaures Kali, kaustisches Kali und eine Verbindung von Kali mit einer höheren Oxydationsstufe des Mangans aufgelöst enthält; ungelöst bleibt ein braunes Pulver zurück. Beim Zutritt der Luft wird beim Glühen des Gemenges Sauerstoff absorbirt, jedoch bildet sich die grüne Verbindung gleichfalls, wenn Mangansuperoxyd mit Kali ohne Luftzutritt in einer Retorte geglüht wird; so gaben 10 Theile Mangansuperoxyd, mit Kali ohne Luftzutritt geschmolzen und mit Wasser übergossen, eine Auflösung, aus welcher durch Zersetzung der Mangansäure, Fällung und Glühen des Manganoxyduls, 1 Theil Manganoxydoxydul erhalten wurde. Der braune Rückstand, welcher beim Auflösen der grünen Verbindung zurückbleibt, besteht aus Manganoxydhydrat und Mangansuperoxydhydrat. Die Mangansäure ist also dadurch gebildet worden, dafs ein Theil des Mangansuperoxyds, welches in Manganoxyd umgeändert wurde, seinen Sauerstoff einem andern Theil abgab; ein Theil des Mangansuperoxyds ist unzersetzt geblieben. Giefst man, nachdem der braune Rückstand sich abgesetzt hat, die klare Flüssigkeit, welche intensiv grün gefärbt ist, ab, und läfst sie unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure verdampfen, so erhält man schöne und reine Krystalle von grüner Farbe;

Mangansäure, $\dddot{Mn}$.

Darstellung des mangansauren Kali's durch Glühen von Braunstein mit Kali.

$\dot{K}$ u. $3\dot{Mn}$ = $\dot{K}\dddot{Mn}$ u. $\ddot{Mn}$.

häufig sind sie mit Krystallen von Kalihydrat und kohlensaurem Kali gemengt. Die Krystalle legt man auf trockne Ziegelsteine oder Thonstücke, welche die Feuchtigkeit, ohne eine Zersetzung zu bewirken, einsaugen. Läfst man die Auflösung an der Luft verdampfen, so scheiden sich, wenn Kali durch Anziehung von Kohlensäure vollständig in kohlensaures Kali umgeändert ist, tafelförmige Krystalle aus, welche, nach der Krystallform zu schliefsen, einem sauren mangansauren Kali entsprechen, welches zwischen dem einfach und doppelt mangansauren Kali steht; tritt noch mehr Kohlensäure hinzu, so bilden sich rothe Krystalle, übermangansaures Kali. Uebergiefst man die grünen Krystalle mit Wasser, so erhält man eine rothe Auflösung, welche beim Verdampfen rothe Krystalle, übermangansaures Kali, giebt.

Darstellung

Da das Wasser schon die Mangansäure zersetzt, so kann man natürlich die Mangansäure nicht isolirt erhalten; eben so wenig kann man vermittelst des mangansauren Kali's andere mangansaure Salze darstellen.

des mangansauren Natrons,

Kaustisches Natron giebt, mit Mangansuperoxyd geschmolzen, gleichfalls mangansaures Natron, welches aber zu leicht löslich ist, um durch Krystallisation vom kohlensauren und kaustischen Natron getrennt werden zu können. Salpetersaure Baryterde mit Mangansuperoxyd geschmolzen, giebt mangansaure Baryterde.

der mangansauren Baryterde.

Wenn man zu einer Auflösung von übermangansaurer Baryterde eine Auflösung von Baryterde hinzufügt und diese Flüssigkeit in einem zur Hälfte damit gefüllten Glase eine Zeit lang stehen läfst, so sondern sich auf der Oberfläche grüne Krystalle aus, welche mangansaure Baryterde sind und, wie die schwefelsaure Baryterde, sich nicht im Wasser auflösen.

Uebermangansäure, $\dddot{\overset{..}{Mn}}$.

342. Uebermangansäure. Uebergiefst man mangansaures Kali mit einer Auflösung von kaustischem Kali, so löst es sich unzersetzt auf. Läfst man diese Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe verdampfen, so

Darstellung des übermangansauren Kali's

erhält man wieder Krystalle von mangansaurem Kali, gemengt mit Krystallen von Kalihydrat. Löst man dagegen das mangansaure Kali in Wasser auf, so zerlegt es sich, und es fällt ein brauner krystallinischer Niederschlag zu Boden, welcher eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Kali zu sein scheint; durch Auswaschen mit Wasser wird er zerlegt, indem das Wasser das Kali auszieht, so dafs er zuletzt nur aus Mangansuperoxydhydrat besteht. Die Auflösung hat eine intensiv rothe Farbe; wird sie abgedampft, bis sich Krystalle auf der Oberfläche zeigen, und giefst man alsdann die warme klare Auflösung von dem Bodensatz, welcher sich etwa gebildet haben kann, in eine erwärmte Schale ab, so erhält man beim Erkalten derselben schöne, intensiv roth gefärbte Krystalle. Derselbe Fall tritt ein, wenn man eine Auflösung von mangansaurem Kali der Luft aussetzt, so dafs sie Kohlensäure anziehen kann; sobald das überflüssige Alkali damit gesättigt ist, wird die Auflösung roth, indem gleichfalls ein Niederschlag entsteht. Man kann daher manchmal auch ein Gemenge von mangansaurem Kali und diesen rothen Krystallen bei der Bereitung des mangansauren Kali's erhalten, wenn die Auflösung desselben beim Abdampfen zu viel Kohlensäure aus der Luft anziehen konnte.

durch Zersetzung des mangansauren Kali's, $3\dot{K}\ddot{Mn}=2\dot{K}$, $\ddot{Mn}$ u. $\dot{K}\overset{\cdots\cdot}{Mn}$,

Will man sogleich eine gröfsere Menge übermangansaures Kali bereiten, so mengt man gleiche Theile geschlämmtes Mangansuperoxyd und chlorsaures Kali auf's Innigste mit einander, setzt $1\frac{1}{4}$ Theile Kali, welches man in der geringsten Menge Wasser aufgelöst hat, hinzu, dampft das Gemenge zur Trockne ein, und erhitzt es, bis eine vollständige Einwirkung Statt gefunden hat; die Hitze darf indefs nicht bis zum Rothglühen steigen. Der Sauerstoff des chlorsauren Kali's tritt zum gröfsten Theil an das Mangansuperoxyd, und bildet damit Mangansäure; übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, so scheidet sich Mangansuperoxydhydrat aus, und übermangansaures Kali löst sich auf, welches man, wie so eben angeführt ist, in Krystallen darstellt. Diese Methode ge-

durch Erhitzen von Mangansuperoxyd, chlorsaurem Kali und Kali.

lingt besonders deswegen sehr gut, weil chlorsaures Kali in Contact mit Mangansuperoxyd bei einer viel niedrigeren Temperatur, als ohne dasselbe, sich zerlegt und dabei kein überchlorsaures Kali sich bildet.

Eigenschaften des übermangansauren Kali's.

Löst man übermangansaures Kali in einer Kaliauflösung auf, und dampft die Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure ab, so erhält man wieder die rothen Krystalle des übermangansauren Kali's; nur ein sehr kleiner Theil zersetzt sich davon. Eine sehr verdünnte Auflösung von übermangansaurem Kali zerlegt sich bei einem Zusatz von Kali, in der Kälte allmählig, erhitzt schneller, inmangansaures Kali; die Auflösung mufs jedoch so verdünnt sein, dafs die Flüssigkeit schon hinreichend ist, das Sauerstoffgas, welches frei wird, zu absorbiren. Geschieht die Zerlegung allmählig, so nimmt die Quantität der grünen Verbindung nach und nach in dem Maafse zu, wie die der rothen abnimmt, bis zuletzt die Flüssigkeit ganz grün wird; bei diesem Uebergange bemerkt man aber Veränderungen in der Farbe, welche durch die Mischungen von Grün und Roth in verschiedenen Verhältnissen entstehen. Dieser Farbenveränderungen wegen hat man diese Auflösung *Chamaeleon minerale* genannt. Setzt man eine Säure zur grünen Auflösung, so wird sie wiederum roth, indem sich Uebermangansäure bildet und ein braunes Pulver sich ausscheidet.

Chamaeleon minerale.

Uebermangansaures Silberoxyd.

343. Das übermangansaure Kali ist nur wenig im Wasser löslich, 1 Th. erfordert bei 15° 16 Th. Wasser; alle andern übermangansauren Salze sind viel löslicher, das übermangansaure Silberoxyd ausgenommen, wovon 1 Th. nur in 109 Th. Wasser löslich ist. Ein übermangansaures unlösliches Salz giebt es nicht; auch hat die Uebermangansäure eine so grofse Verwandtschaft zum Kali, dafs sie durch doppelte Wahlverwandtschaft sich an keine andere Basis binden läfst. Man kann z. B. eine Auflösung von übermangansaurem Kali

mit einer Auflösung von Chlorbarium versetzen und abdampfen; das übermangansaure Kali krystallisirt neben dem Chlorbarium, ohne dafs ein Austausch der Säuren Statt gefunden hätte. Das Silberoxydsalz ist daher das einzige bequeme Mittel, die Uebermangansäure mit andern Basen zu verbinden. Zu einer warmen Auflösung von übermangansaurem Kali setzt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd; beim Erkalten sondert sich das übermangansaure Silberoxyd in schönen und grofsen, sehr gut mefsbaren Krystallen aus. Man kann diese Krystalle wieder in Wasser auflösen und umkrystallisiren, nur mufs man die Auflösung nicht kochen, weil sonst das Salz etwas zerlegt wird, welches beim langsamen Abdampfen nicht der Fall ist. Vermittelst des übermangansauren Silberoxyds kann man die übrigen Salze darstellen, wenn man so viel von der Auflösung eines Chlormetalls zu den Krystallen des übermangansauren Silberoxyds hinzusetzt, als zu ihrer Zerlegung nothwendig ist. Die Krystalle reibt man vorher sehr fein, und versetzt sie, indem man mit dem Reiben fortfährt, so lange mit der Auflösung des Chlormetalls, als dieses noch zersetzt wird; das Chlorsilber spült man mit Wasser ab. Ist etwas Chlorsilber in die Auflösung gekommen, so mufs man es sich absetzen lassen; denn man darf, wie ich schon angeführt habe, keine dieser Verbindungen filtriren. Man kann auf diese Weise Verbindungen von allen Basen mit der Uebermangansäure, die zu den stärksten Säuren gehört, erhalten, ausgenommen mit Bleioxyd, Manganoxydul und Eisenoxydul; denn diese Basen werden durch die Uebermangansäure, indem sie Sauerstoff daran abgiebt, höher oxydirt. Die meisten übermangansauren Salze sind sehr leicht löslich im Wasser und deliquesciren, z. B. übermangansaures Natron, übermangansaure Kalkerde, Strontianerde, Magnesia, übermangansaures Zinkoxyd, Kupferoxyd und andere mehr. In guten und bestimmbaren Krystallen kann man nur überman-

Andere übermangansaure Salze.

gansaures Ammoniak, Kali, Lithion und übermangansaure Baryterde erhalten.

Darstellung der Uebermangansäure.

344. Löst man die übermangansaure Baryterde in Wasser auf und setzt so viel Schwefelsäure hinzu, bis die Baryterde gefällt ist, so erhält man die Uebermangansäure isolirt im Wasser aufgelöst; diese Auflösung ist intensiv roth gefärbt, wie die Auflösung der Salze. Die Uebermangansäure kann man nicht concentriren, sie zerlegt sich, wenn gleich sehr langsam, schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft, bei 30 bis 40° sehr schnell, indem sich Mangansuperoxydhydrat absetzt und Sauerstoff sich entwickelt; sie ist, wie sich hieraus schon von selbst versteht, nicht flüchtig. Die Uebermangansäure übertrifft noch das oxydirte Wasser in der Leichtigkeit, womit sie Sauerstoff abgiebt; die verschiedenen vegetablischen und animalischen Pigmente werden augenblicklich davon gebleicht. Dasselbe geschieht auch schon durch die Salze, nur in geringerem Grade. Uebermangansaures Ammoniak zerlegt sich durchaus nicht; man kann es auflösen und abdampfen, setzt man aber überschüssiges Ammoniak zu irgend einem übermangansauren Salze hinzu, so findet sogleich Entwickelung von Stickstoffgas Statt, indem das Ammoniak und die Säure zerlegt werden.

Eigenschaften derselben.

Zusammensetzung der Oxydationsstufen des Mangans.

345. Die Zusammensetzung des Manganoxyduls ist durch die Untersuchung des schwefelsauren Manganoxyduls ermittelt; die des Manganoxyds, Manganoxydoxyduls und Mangansuperoxyds durch Reduction dieser Verbindungen zu Manganoxydul vermittelst Wasserstoffs, und durch Bestimmung des Sauerstoffs, welchen sie beim Glühen geben; die der Mangansäure und Uebermangansäure und ihrer Salze durch die Untersuchung der Kalisalze, in welchen die Menge Sauerstoff, die sie, mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gekocht, entwickeln, dem Maafse nach, das Mangan als Mangsnoxydoxydul, und das Kali als Chlorkalium bestimmt wurde. Nach die-

ser Untersuchung besteht

		Mangan.		Sauerstoff.	
Manganoxydul	aus	100	und	28,91	$= \dot{Mn}$
Manganoxyd	-	100	-	43,37	$= \dddot{\overline{Mn}}$
Mangansuperoxyd	-	100	-	57,82	$= \ddot{Mn}$
Mangansäure	-	100	-	86,73	$= \dddot{Mn}$
Uebermangansäure	-	100	-	101,185	$= \overline{Mn}$.

Ihre Wichtigkeit für die Bestimmung der Atome.

346. Im Manganoxydoxydul, $\dot{Mn}\dddot{\overline{Mn}}$, verhält sich nach diesen Untersuchungen der Sauerstoff des Oxyds zum Sauerstoff des Oxyduls wie 1 : 3, in den mangansauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1 : 3, in den übermangansauren Salzen wie 1 : 7. Das mangansaure Kali hat dieselbe Krystallform, wie das schwefelsaure, selensaure und chromsaure, das übermangansaure Kali und das übermangansaure Ammoniak haben dieselbe Form wie das überchlorsaure Kali und überchlorsaure Ammoniak. Wie wichtig diese Sauerstoffverbindungen des Mangans für die Bestimmung der Anzahl der Atome sind, habe ich schon früher (Bd. I., 1. §. 741.) angeführt.

Ursprung des Namens.

347. Das Mangan hat seinen Namen von *Magnesia nigra* (Braunstein) erhalten; λίϑος Μαγνήτης oder Μαγνήσιος ist der griechische Name des Magneteisensteins, mit dem der Braunstein verwechselt wurde.

18. Eisen.

Darstellung von reinem Eisen.

348. Das Eisen erhält man rein, wenn man zerschnittenen feinen Eisendraht mit einem Viertel seines Gewichts oxydirten Eisens in dem Gebläseofen bis zum Schmelzen des Eisens erhitzt. Der feine Eisendraht enthält nur etwas Kohle und Kiesel; unreine Eisensorten kann man nämlich nicht zu feinem Draht ausziehen. Das oxydirte Eisen verschafft man sich am besten, indem man über feinen Eisendraht bei der Glühhitze Wasserdämpfe strei-

chen läfst (Bd. I., 1. §. 38.). Das Gemenge des Eisendrahts und Eisenoxyds schüttet man in einen hessischen Tiegel und bedeckt es mit einem Gemenge aus reinem Quarz, reiner Kalkerde und kohlensaurem Kali, in dem Verhältnifs, wie es zur Glasfabrikation angewandt wird. Der Sauerstoff des oxydirten Eisens verbindet sich mit der Kohle und dem Kiesel, und das Eisen erhält man als eine geschmolzene Masse, wenn man eine recht starke Hitze anwendet; man kann bis auf $\frac{1}{2}$ Pfund im Gebläseofen schmelzen.

Eigenschaften.

349. Das geschmolzene reine Eisen hat eine weifse Farbe und starken Metallglanz, ist sehr zähe und weich, so dafs es diese Eigenschaften im ausgezeichneteren Grade besitzt, als das gewöhnliche weifse Stabeisen. Das specifische Gewicht desselben beträgt 7,8. Wenn Stabeisen lange Zeit der Glühhitze ausgesetzt war, wobei es so weich wird, dafs die Krystallisationskraft thätig werden kann, so bemerkt man deutlich Spaltungsrichtungen nach den Flächen des Würfels, und im Allgemeinen einen grobblättrigen Bruch. Die Krystalle, welche man in Höhlungen bei grofsen Massen von erkaltetem Gufseisen bemerkt, an denen man zwar keine Fläche beobachten kann, die aber stets unter rechten Winkeln sich an einander gelegt haben, machen es gleichfalls wahrscheinlich, dafs die Krystallform des Eisens der Würfel ist.

Krystallform.

Magnetismus.

Nur Eisen, Kobalt und Nickel sind bei der gewöhnlichen Temperatur magnetische Metalle; das Eisen zeichnet sich insbesondere dadurch aus; die übrigen Metalle sind es weder bei der gewöhnlichen, noch bei einer Temperatur bis —80°. Im reinsten Zustande geschieht die Vertheilung durch einen Magnet oder einen elektrischen Strom sogleich; hören diese aber zu wirken auf, so verschwindet sie sogleich wieder. Bei einer gelinden Rothglühhitze verschwindet sie beim Eisen, bei 350° beim Nickel und bei der Temperatur des schmelzenden Kupfers beim Kobalt, und zwar ist die Vertheilung bei steigender Temperatur ununterbrochen und ungeschwächt, bei den angegebenen Temperaturen aber hört sie plötzlich auf. Enthält das Eisen gewisse Quantitäten Kohle, Schwefel, Phosphor oder Sauerstoff,

z. B. so viel Kohle wie der Stahl, oder so viel Sauerstoff, wie das Eisenoxydoxydul (Magneteisenstein, natürlicher Magnet), so geschieht die Vertheilung langsam, und nur durch Hülfe eines starken Magnets vollständig; die Vertheilung erhält sich jedoch. So wird durch Einfluſs des Erdmagnetismus der Magneteisenstein zum natürlichen Magnet, der Stahl durch Streichen zum Magnet, und eine Eisenstange kann man, wenn man sie in die Richtung des Erdmagnetismus bringt, so magnetisch machen, daſs sie ein halbes Pfund trägt, was aber nicht Statt findet, sobald man der Stange eine andere Stellung giebt. In der Rothglühhitze verliert der Magnet seinen Magnetismus. Auf das Verhalten der magnetischen Metalle werde ich in der physikalischen Abtheilung weitläufiger zurückkommen.

Festigkeit.

Für die Anwendung des Eisens, dessen Darstellung ich gleich nachher anführen werde, ist die groſse Festigkeit, Zähigkeit, (ein Draht von $\frac{1}{3}$ Linie Durchmesser trägt 60 Pfund), und insbesondere das Verhalten desselben bei erhöhter Temperatur, von groſser Wichtigkeit; denn dieser Eigenschaften wegen kann man aus Eisen leichter, als aus irgend einem andern Metall, die unentbehrlichsten Gegenstände verfertigen. Das Eisen schmilzt nämlich bei einer Temperatur von ungefähr 1500°, eine Temperatur, die man nur im Gebläseofen hervorbringen kann und welche das Eisen bei seiner Verarbeitung im Feuer nie erhält.

Schmelzpunkt des Eisens.

Es wird zähe ehe es flüssig wird.

Ehe das Eisen flüssig wird, geht es in einen weichen Zustand über, welcher schon bei der Rothglühhitze anfängt; in diesem Zustande läſst es sich mit einem geringen Kraftaufwande mit dem Hammer oder unter dem Walzwerke in jede beliebige Form bringen, wie Leder schneiden, und durch andere Vorrichtungen leicht verarbeiten. Dieser weiche Zustand ist aber besonders deswegen wichtig, weil man dadurch getrennte Stücke so innig zu vereinigen im Stande ist, wie es bei andern Metallen nur durch den Guſs geschehen kann.

läſst sich daher schweiſsen.

Legt man nämlich mit den frischen Metallflächen zwei Stücke auf einander, so kann man vermittelst des Hammers sie so zusammenkneten, daſs sie eben so wie zwei weiche zu-

sammengeknetete Wachsstücke eine homogene Masse bilden. Diese Eigenschaft des Eisens, sich so bearbeiten zu lassen, nennt man die Schweifsbarkeit des Eisens. Flächen, welche mit oxydirtem Eisen bedeckt sind, lassen sich nicht, bevor dieses nicht fortgeschafft ist, mit einander vereinigen; auf die heifsen Flächen wirft man daher etwas Sand, dadurch bildet sich drittel-kieselsaures Eisenoxydul (Silicat von Eisenoxydul, $\dot{F}e^3\dddot{S}i$), welches beim Zusammenschlagen als flüssige Masse ausgeprefst wird. Nur das Platina in reinem Zustande als poröse Masse, und das Kalium und Natrium innerhalb weniger Temperaturgrade besitzen diese Eigenschaft; vom Glase und Thon habe ich sie schon angeführt.

Verhalten des metallischen Eisens zum Sauerstoff bei gewöhnlicher und bei höherer Temperatur.

Wenn Eisen bei einer schwachen Rothglühhitze verbrennt, so bildet es Eisenoxyd. Dies geschieht z. B. wenn man Eisen, welches durch Wasserstoff bei so einer niedrigen Temperatur reducirt ist, dafs es von selbst an der Luft sich entzündet, in die Luft schüttelt. Bei einer höhern Temperatur und Ueberschufs von Sauerstoff verändert sich Eisen in zusammenhängenden Massen, was man leicht am polirten Eisenblech beobachten kann, in trockner Luft nicht, bei Gegenwart von Wasser und Kohlensäure (s. unten §. 359.) rostet es. Mit einer dünnen Schicht Wasser übergossen, verbindet es sich mit dem vom Wasser absorbirten Sauerstoff zu Eisenoxydhydrat, mit einer dickern zuerst zu Eisenoxydoxydulhydrat; enthält das Wasser kleine Mengen Ammoniak, Kali oder Natron gelöst, so bleibt das Eisen darin unverändert.

Drei Oxydationsstufen.

350. Das Eisen verbindet sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff: zu Eisenoxydul, Eisenoxyd und Eisensäure; die beiden erstern Verbindungen sind Basen. Das Eisenoxydul steht an Verwandtschaft zu den Säuren der Magnesia wenig nach; das Eisenoxyd ist eine noch schwächere Basis als Thonerde. Das Eisenoxydul enthält 22,196 p. C., das Eisenoxyd 29,968 p. C. und die Eisensäure 46,116 p. C. Sauerstoff oder 100 Th. Eisen sind im Eisenoxydul mit 28,53 Th., im Eisen-

oxyd mit 42,79 Th. und in der Eisensäure mit 85,584 Th. Sauerstoff verbunden Die Zusammensetzung des Eisenoxyds ist durch die Gewichtszunahme des reinen Eisens, wenn es mit Salpetersäure zu Oxyd oxydirt wird, und die des Oxyduls durch die Untersuchung des schwefelsauren Eisenoxyduls bestimmt worden; auch durch die Reduction des Eisenoxyds vermittelst Wasserstoffgas kann man die Zusammensetzung desselben genau ermitteln. Die der Eisensäure hat man aus der Menge Sauerstoff, welche sich bei ihrer Zersetzung entwickelt, bestimmt.

Eisenoxydul, Ḟe.

351. Eisenoxydul. Reines Eisenoxydul kennt man mit Bestimmtheit noch nicht; vielleicht ist der schwarze Körper, den man erhält, wenn man Eisenoxydulhydrat unter Wasser kocht, Eisenoxydul, welches auf dieselbe Weise, wie ich es vom Kupferoxyd anführen werde, sein Wasser abgiebt. Eisenoxydulsalze erhält man, wenn man Eisen mit Wasser und einer Säure, welche den Sauerstoff schwerer abgiebt als das Wasser, z. B. mit Schwefelsäure, übergiefst. Das Wasserstoffgas, welches sich entwickelt, wenn man gewöhnliches Eisen, das etwas Kohle enthält, anwendet, hat einen eigenthümlichen Geruch, der von der Kohle herrührt, die mit einem Theile des Wasserstoffs zu einem flüchtigen Kohlenwasserstoff sich verbindet. Setzt man zu einer luftfreien Auflösung von einem Eisenoxydulsalze oder von Eisenchlorür eine luftfreie Auflösung einer starken Basis, so fällt Eisenoxydulhydrat als weifsliches Pulver nieder; der Luft ausgesetzt, wird es ein wenig grünlich. Läfst man den Niederschlag lange stehen, so besteht die oberste Schicht aus Eisenoxydhydrat; die zweite, welche fast ganz schwarz aussieht, aus Eisenoxydoxydulhydrat, und die unterste aus Eisenoxydulhydrat. Die Eisenoxydulverbindungen sind entweder farblos, wie das kohlensaure Eisenoxydul, welches in der Natur vorkommt, oder grün gefärbt, wie der Eisenvitriol, das kieselsaure Eisenoxydul u. s. w.

Eisenoxydulhydrat.

Eisenoxyd, $\ddot{Fe}$.

352. Das **Eisenoxyd** kommt sehr verbreitet in der Natur vor, theils in mächtigen Lagern und Gängen, theils als rothfärbende Substanz im bunten Sandstein, rothen Thon u. s. w. (Rotheisenstein); selten findet man es krystallisirt (Eisenglanz). Die Form des Eisenoxyds ist dieselbe, wie die der Thonerde (s. oben §. 188). Man erhält es, und zwar schön roth, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul stark glüht, wobei schweflichte Säure und Schwefelsäure entweichen, oder, und zwar von dunkler Farbe, wenn man basisch schwefelsaures Eisenoxyd, welches man bei der Alaun- und Eisenvitrioldarstellung und als Absatz von Grubenwassern gelegentlich erhält, glüht; diese Substanz wird als Malerfarbe angewendet, und ist unter dem Namen Englisch Roth bekannt. Fast schwarzbraun erhält man es, wenn man salpetersaures Eisenoxyd glüht. Je compacter es ist, um so tiefer ist die Farbe; in dünnen Blättchen ist es mit rother Farbe durchsichtig. Künstlich kann man es, wie andere Oxyde, krystallisirt erhalten, wenn es sich aus einer schmelzenden Verbindung ausscheidet; wenn man z. B. Eisenchlorid, welches Wasser angezogen hat, erhitzt. Das schöne krystallisirte Eisenoxyd, welches in Vulcanen vorkommt, oder auch in Töpferöfen (s. oben §. 282.), ist auf diese Weise gebildet.

Darstellung. Englisch Roth. Krystallisirtes Eisenoxyd, künstlich dargestellt.

Härte desselben.

Das natürliche Eisenoxyd ist so hart, dafs es am Stahle Funken giebt und als Polirmittel angewendet werden kann; geschliffenen und polirten Rotheisenstein (Blutstein) wendet man zum Poliren von Gold und Silber an. Eisenoxyd, welches durch Erhitzen von Eisenvitriol erhalten wird, und unter dem Namen *Colcothar Vitrioli* oder *Caput mortuum* bekannt ist, wird, geschlemmt, zum Poliren, insbesondere des Glases, angewandt. Fällt man ein Eisenoxydsalz mit einer starken Basis, z. B. mit Ammoniak, so fällt Eisenoxydhydrat nieder, welches etwas Ammoniak enthält. Erhitzt man es, so geht zuerst Wasser und Ammoniak fort, und wenn das Oxyd ziemlich stark glüht, so findet in der ganzen Masse eine Feuerentwicklung, eine Verglimmung, Statt, bei welcher das Gewicht und

Colcothar Vitrioli, Caput mortuum.

die quantitative Zusammensetzung des Oxyds nicht verändert wird; nach derselben wird es aber viel schwieriger von Säuren aufgelöst.

Verglimmen des Eisenoxyds.

Die Eisenoxydsalze sind fast ganz farblos, auch die Auflösung derselben ist nur wenig roth gefärbt; schon bei 100° ist diese Farbe viel intensiver. Eben so verhalten sich die Eisenoxydsalze, wenn man sie schmilzt, z. B. phosphorsaures Eisenoxyd, welches bei einer erhöhten Temperatur stark rothbraun ist und beim Erkalten fast ganz farblos wird; nur die oxalsauren Doppelsalze haben eine grüne Farbe.

Farbe der Eisenoxydsalze.

Gegen starke Basen verhält sich das Eisenoxyd als Säure, so dafs es, mit kohlensaurem Natron oder Kali geglüht, die Kohlensäure austreibt. Am besten erhält man diese Verbindungen, wenn man das Doppelsalz von oxalsaurem Eisenoxyd und oxalsaurem Kali oder Natron beim Zutritt der Luft stark glüht, weil man nach der Zersetzung der Oxalsäure das innigste Gemenge von Eisenoxyd und dem kohlensauren Salze erhält. Die Verbindung von Eisenoxyd mit Kali oder Natron hat eine gelblichgrüne Farbe; mit Wasser übergossen, zersetzt sie sich, Eisenoxyd bleibt als rother Körper zurück, und Kali oder Natron lösen sich in Wasser auf.

Eisenoxyd ist eine Säure gegen starke Basen.

353. Eisensäure erhält man, mit Kali verbunden, wenn man ausgewaschenes feuchtes Eisenoxydhydrat mit einer concentrirten Kalilösung übergiefst und Chlor hineinleitet; die Verwandtschaft des Kali's zu der zu bildenden Säure bewirkt, dafs, indem sich Chlorkalium bildet, der Sauerstoff des Kali's an das Eisen tritt. Leitet man das Chlor nur so lange, bis ein Theil des Kali's zersetzt worden ist, hinein, so ist in der Flüssigkeit etwas eisensaures Kali gelöst, ein anderer Theil hat sich als unlöslich ausgeschieden und löst sich, wenn man die Flüssigkeit von Bodensatz abgegossen hat, im zugesetzten Wasser auf. Das eisensaure Kali bildet eine intensiv roth gefärbte Auflösung; in einer concentrirten Kalilösung ist es nur sehr wenig löslich; in Wasser gelöst

Eisensäure, $\dddot{F}e$.

Darstellung des eisensauren Kali's

zersetzt sich die Säure desselben allmählig in Eisenoxyd und Sauerstoff, rasch beim Erhitzen der Lösung und wenn sie durch Säuren von der Basis getrennt wird. Wenn dagegen überschüssiges Kali, Chlorkalium oder Verbindungen dieser Art in der Lösung vorhanden sind, so ist die Säure viel beständiger. Chlorbarium giebt mit der Lösung des eisensauren Kali's einen rothen Niederschlag, eisensauren Baryt, den man auswaschen und trocknen kann, ohne dafs er sich zersetzt; die rothen Niederschläge dagegen, welche Magnesia und Kalksalze bilden, zersetzen sich leicht; mit den übrigen Metalloxyden kann man die Eisensäure nicht verbinden, weil sie sich sogleich zersetzt.

und anderer eisensaurer Salze.

Auch durch Gühen von 1 Th. fein vertheiltem Eisen und 2 Th. Salpeter oder von Eisenoxyd mit Kaliumsuperoxyd kann man eisensaures Kali erhalten.

Eisenoxydoxydul.

Der Magneteisenstein, $\dot{Fe}\ddot{Fe}$.

354. Eisenoxydoxydul. So wie das Eisenoxyd sich gegen Kali und Natron verhält, verhält es sich zum Eisenoxydul; wahrscheinlich verbindet es sich damit in verschiedenen Verhältnissen. In der Natur kommt eine Verbindung, der Magneteisenstein, in Octaëdern krystallisirt vor. Dieselbe Verbindung erhält man in grofsen und schönen Octaëdern, wenn Eisen beim Zutritt von überschüssigem Sauerstoff verbrennt und die Temperatur dabei so hoch steigt, dafs es schmilzt. In dieser Verbindung, $\dot{Fe}\ddot{Fe}$, verhält sich der Sauerstoff der Basis, des Eisenoxyduls, zu dem der Säure, des Eisenoxyds, wie 1 : 3. Erhitzt man jedoch Eisen so, dafs die Oberfläche des Eisens nur oxydirt wird, so dafs das oxydirte Eisen an der äufsersten Fläche mit der Luft, an der inneren aber mit Eisen in Berührung ist, so enthält die äufsere Schicht mehr Oxyd als die innere: ja sie kann sogar aus reinem Oxyd bestehen. Die innerste ist dann nicht reines Oxydul, sondern besteht aus einer Verbindung, in welcher der Sauerstoff des Eisenoxyds sich zu dem des Eisenoxyduls wie 2 : 1 verhält. Dafs diese Verbindungen aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehen, und nicht besondere Oxydationsstufen sind, wird durch ähnliche Verbin-

Beweis, dafs sich Eisenoxyd mit Eisenoxy-

Verbindungen bewiesen, in denen statt des Eisenoxyds Thonerde und Chromoxyd, und statt des Eisenoxyduls Zinkoxyd, Magnesia und Manganoxydul vorkommen, und die in derselben Form wie der Magneteisenstein, in Octaëdern nämlich, krystallisiren.

dul verbindet.

Eisenoxydoxydulsalze giebt es nicht; kommen in einer Verbindung beide Basen vor, so hat man sie als ein Doppelsalz anzusehen.

Crocus Martis adstringens.

355. Das Eisenoxyd erhält man rein am bequemsten, wenn man Eisenvitriol in einem geräumigen Tiegel bis zur starken Rothglühhitze allmählig erhitzt (s. Bd. I., 2. §. 48.). Reines Eisenoxyd wurde als Arzneimittel angewandt, und ist unter dem Namen *Crocus Martis adstringens* bekannt. Zur Bereitung desselben glühte man 2 Th. Eisenvitriol mit 1 Th. Salpeter, kochte die Masse mit Wasser aus, und filtrirte sie. Man erhält auf diesem weitläufigeren Wege gleichfalls reines Eisenoxyd.

Aethiops martialis.

356. Unter dem Namen *Aethiops martialis* wurde in der Medicin ein Präparat angewandt, welches man darstellt, indem man Eisenoxydhydrat mit Oel zu einem feuchten Pulver anreibt und in einer Kruke glüht. Das Oel entzieht bei seinem Kochpunkte dem Eisenoxyd etwas Sauerstoff und es bleibt eine dichte Masse zurück, welche etwas Kohle enthält.

Das Eisenoxydulhydrat ist schon weiter oben erwähnt worden.

Eisenoxydhydrat.

357. Eisenoxydhydrat. Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Eisenoxydsalz durch eine starke Basis, z. B. durch Ammoniak oder Kali, fällt; es enthält aber alsdann stets etwas von dem Fällungsmittel.

Fällt man ein Eisenoxydulsalz, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, durch kohlensaures Kali oder Natron, so erhält man kohlensaures Eisenoxydul, welches, der Luft ausgesetzt, sich in Eisenoxydhydrat umändert, indem die Kohlensäure entweicht. Dieses Präparat wird in der Medicin angewandt und ist unter dem Namen *Crocus Martis aperitivus Stahlii* oder *Ferrum carbonicum* bekannt.

Ferrum carbonicum.

Ist das Eisenoxydul nicht vollständig in Eisenoxyd umgeändert, so enthält es kohlensaures Eisenoxydul. Das Eisenoxyd geht keine Verbindung mit der Kohlensäure ein, weil die Kraft, womit die Kohlensäure gasförmigen Zustand annimmt, gröfser ist, als die chemische Verwandtschaftskraft derselben zum Eisenoxyd.

Vorkommen als Mineral, $\dot{H}^3\dddot{Fe}^2$.

358. Diese Verbindung kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen *Brauneisenstein* oder Brauneisenerz bekannt; sie hat häufig ein krystallinisches Gefüge und ist wahrscheinlich stets durch Zersetzung anderer Verbindungen gebildet. Hauptsächlich ist sie durch Zersetzung von kohlensaurem Eisenoxydul (Spatheisenstein) entstanden, und findet sich daher in den oberen Theilen der Spatheisensteingänge. Eine andere Verbindung ist durch Zersetzung des Schwefelkieses entstanden, welcher sich mit Beibehaltung seiner Form darin umändert. Diese Zersetzung geht sehr langsam und wahrscheinlich so vor sich, dafs Wasser, welches Luft und kohlensaure Kalkerde enthält, zum Schwefelkies kommt, welcher sich auf Kosten der Luft oxydirt, und dafs die Schwefelsäure, so wie sie sich bildet, sich mit der Kalkerde zu Gyps vereinigt. Die Verbindung, welche durch Zersetzung des Schwefelkieses entsteht und noch auf andere Weise gebildet krystallisirt, in der Natur vorkommt, ist unter dem

$\dot{H}\dddot{Fe}$.

Namen *Göthit*, *Nadeleisenerz* u. s. w. bekannt; sie, $\dot{H}\dddot{Fe}$, enthält 10,115 p. C. Wasser und ist mit dem Manganoxydhydrat, $\dot{H}\dddot{Mn}$, (dem Manganit) isomorph; die erstere dagegen, $\dot{H}^3\dddot{Fe}^2$, 14,44 p. C. Wasser; der Sauerstoff des Wassers verhält sich also zu dem des Eisenoxyds im Göthit wie 1 : 3, im Brauneisenstein wie 1 : 2.

Das Rosten des Eisens.

359. Eisen wird von reinem luftfreien Wasser nicht verändert. Enthält das Wasser Kohlensäure, so kann sich entweder dadurch, dafs das Wasser zersetzt wird, oder dafs Sauerstoff der vom Wasser absorbirten Luft sich mit dem Eisen verbindet, Eisenoxydul bilden; das kohlensaure Eisenoxydul nimmt noch mehr

Sauerstoff aus der Luft auf, Kohlensäure wird frei und Eisenoxydhydrat bildet sich. Die freigewordene Kohlensäure wirkt alsdann auf eine neue Menge Eisen, und auf diese Weise wird das Eisen rasch in Eisenoxydhydrat, Eisenrost, umgeändert. Setzt man ein wenig Kalk oder Kali zum Wasser hinzu, so dafs die Kohlensäure gebunden ist, so findet durchaus keine Einwirkung auf das Eisen Statt. Der Eisenrost, so wie auch die natürlichen Eisenoxydverbindungen, enthalten Ammoniak. Beim Eisenrost bildet sich das Ammoniak, indem das Wasserstoffgas des zersetzten Wassers sich mit dem Stickstoff der im Wasser absorbirten Luft zu Ammoniak verbindet. Dafs das Eisenoxyd zum Ammoniak Verwandtschaft habe, ist schon angeführt worden, und da die Gewässer, welche von einer bewachsenen Erdoberfläche zu dem Lager der natürlichen Eisenoxydverbindungen dringen, Ammoniaksalze enthalten, so sind die gröfseren oder geringeren Spuren, welche man von Ammoniak darin entdeckt hat, leicht zu erklären.

Das Hydrat des Eisenoxydoxyduls.

360. Eisenoxydoxydulhydrat erhält man, wenn man Magneteisenstein in Salzsäure auflöst und die Auflösung in Ammoniak schüttet, oder wenn man schwefelsaures Eisenoxydul und schwefelsaures Eisenoxyd in einem solchen Verhältnisse in Wasser auflöst, dafs die Oxyde darin wie im Magneteisenstein enthalten sind, und die Auflösung gleichfalls in Ammoniak schüttet, oder wenn man Eisenoxydulhydrat unter Wasser sich oxydiren läfst. Es bildet ein schwarzes Pulver, und läfst sich durch den Magnet, welcher es anzieht, von Eisenoxyd und Eisenoxydulhydrat trennen, indem auf diese der Magnet nicht wirkt. Erhitzt man Eisenoxydhydrat mit Stabeisenpulver und Wasser, so entwickelt sich Wasserstoffgas und man erhält ein schwarzes Pulver, welches man durch Schlämmen von beigemengtem metallischen Eisen trennen kann; ob es wasserfreies oder wasserhaltiges Eisenoxydoxydul sei, ist nicht untersucht.

Schwefelsau-

361. Schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvi-

res Eisenoxydul, $\dot{Fe}\dddot{S}$ Eisenvitriol.

triol. Diese Verbindung erhält man zwar leicht, wenn man Eisenabfälle, Nägel, Hufeisen u. s. w., mit verdünnter Schwefelsäure übergiefst; Wasserstoff entwickelt sich, und aus der heifsen concentrirten Auflösung sondert sich das Salz in reinen Krystallen aus.

Darstellung des reinen Salzes.

Da dieses Salz aber eine grofse Anwendung im gewöhnlichen Leben hat, so sucht man es, wenn es die Verhältnisse gestatten, aus wohlfeileren Materialien, insbesondere aus dem Schwefelkies, zu bereiten.

Gewinnung im Grofsen:

Im Steinkohlen- und im Braunkohlengebirge, so wie im Torfe, kommt der Schwefelkies manchmal in bedeutender Menge vor. Häufig ist dieser Schwefelkies mit der niedrigeren Schwefelstufe, dem Magnetkies, innig gemengt; durch diese innige Mengung findet eine leichtere Zerklüftung dieses Minerals Statt, so dafs es der Luft eine grofse Oberfläche darbietet, und sowohl Schwefelkies als Magnetkies sich oxydiren. Wenn man ein solches verwittertes Gemenge mit Wasser auszieht, so erhält man eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd. Häufig soll eine solche Auflösung freie Schwefelsäure enthalten, wie dieses auch aus der Oxydirung des Schwefelkieses bei der Alaunbildung folgt.

auf Bühnen,

Den Boden, auf welchem man das Erz ausbreitet, macht man, indem man ihn mit einer stark eingestampften Lehmschicht bedeckt, wasserdicht, und giebt ihm eine geringe Neigung zur einen Seite hin; häufig umgiebt man ihn auch mit einer Mauer. Auf diesen Boden schüttet man das Erz, so wie man es aus der Grube erhält, und indem man dieses Jahre lang fortsetzt, erhält man Haufen von bedeutender Höhe; an der Seite, wohin sich der Boden neigt, gräbt man einen Behälter, welchen man gleichfalls mit Lehm wasserdicht macht. Wenn es auf den Haufen regnet, so löst das Regenwasser die gebildeten Salze auf, und die Auflösung fliefst in den Behälter, in welchen man Eisenabfälle hineinlegt, um das Eisenoxyd in Eisenoxydul umzuändern und die etwa vorhandene freie Schwefelsäure zu benutzen. Aus dem Behälter wird die Auflösung auf Pfannen gepumpt

und zur Krystallisation abgedampft. An Orten, wo man auf diese Weise so viel Eisenvitriol gewinnt, als man verkaufen kann, ist diese rohe Methode zweckmäſsig; liegt jedoch der Ort für den Verkauf günstiger, so pumpt man von Zeit zu Zeit, wenn es nicht genug regnet, Wasser auf das Erz, schaufelt auch das Erz wohl um und macht niedrigere Haufen. An den Orten, wo man aus dem Schwefelkies mit Vortheil Schwefel gewinnen kann, setzt man das abdestillirte Erz auf ähnliche Weise der Luft aus; es oxydirt sich ziemlich rasch, da die Temperatur beim Abdestilliren des Schwefels nicht bis zum Schmelzen des zurückbleibenden Schwefeleisens steigt, dieses daher in einem sehr porösen Zustande zurückbleibt. An einigen Orten sind die Haufen so groſs geworden, daſs man kleine Schächte, Stollen (Kanäle) und Gräben darin anlegt, in welche man Wasser hineinpumpt, welches, indem es ganz allmählig den Haufen durchdringt, als eine concentrirte Auflösung von Eisenvitriol in den Behälter abflieſst. Im Rammelsberg bei Goslar haben diejenigen Erze, welche man in früherer Zeit, da sie nicht schmelzwürdig waren, zum Ausfüllen der abgebauten Räume in der Grube zurückgelassen hatte, und die fast ganz aus Schwefelkies bestanden, sich in der Grube oxydirt und eine feste Masse, den sogenannten alten Mann, gebildet. Dieser wird in Goslar mit Wasser ausgezogen, und daraus wird durch Eindampfen der Auflösung Eisenvitriol *) gewonnen. Dort wird die Eisenvitriolauflösung

aus abdestillirtem Schwefelkies,

aus dem alten Mann des Rammelsberges.

*) In Gegenden, von welchen kein wohlfeiler Transport des Eisenvitriols nach den Orten, wo er in gröſserer Menge verbraucht wird, Statt findet, ist die Production sehr beschränkt. In Goslar verkauft man ihn zu $\frac{5}{8}$ Rthlr., in Berlin kostet er das Dreifache; Transportkosten und Abgaben gestatten es jedoch nicht, daſs von Goslar nach Berlin Eisenvitriol mit Vortheil versandt wird. Sehr rohe und scheinbar unvollkommene Methoden können aus diesem Grunde bei einem solchen Gegenstande, wenn sie nur die geringsten Kosten verursachen, häufig die zweckmäſsigsten sein.

in bleiernen Pfannen bis zur Krystallisation abgedampft, in einen grofsen Bottich eingelassen, damit sich die in der Flüssigkeit suspendirten Theile absetzen, und daraus alsdann in die Krystallisationsbottiche, welche 4 Fufs hoch sind, und oben $4\frac{1}{2}$ und unten 5 Fufs im Durchmesser haben, abgelassen; in diese hängt man Strohhalme hinein, welche an Stäben, die quer auf dem Bottich liegen, befestigt sind, und an diese Strohhalme setzt sich der Eisenvitriol in Krystallen ab.

Aus der Mutterlauge kann Alaun gewonnen werden.

In einigen Gegenden enthält die Auflösung der verwitterten Kiese nur Eisenvitriol, in andern noch schwefelsaure Thonerde. Wenn man aus der Mutterlauge durch wiederholtes Krystallisiren und Eindampfen so viel Eisenvitriol, als zweckmäfsig ist, erhalten hat, setzt man zu der zurückgebliebenen Auflösung eine Kaliumverbindung hinzu, um Alaun daraus zu gewinnen (s. oben §. 208.), wie dieses in Goslar geschieht.

Nach der Natur der Erze ist der Eisenvitriol mehr oder weniger unrein, er kann Kupferoxyd, Zinkoxyd, Magnesia und Manganoxydul enthalten.

Verbindungen des schwefelsauren Eisenoxyduls mit Wasser.

$\dot{F}e\ddot{S}+7\dot{H}$.

$\dot{F}e\ddot{S}+4\dot{H}$.

Den Eisenvitriol erhält man leicht in grofsen und gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist; sie haben eine grünlichblaue Farbe, und enthalten 7 Atome Wasser, $\dot{F}e\ddot{S}+7\dot{H}$. Läfst man reinen concentrirten Eisenvitriol bei ungefähr 80° krystallisiren, so erhält man Krystalle, welche 4 Atome Wasser enthalten, und deren Form ein gerades rhombisches Prisma ist, wie die des entsprechenden Manganoxydulsalzes. Bis 115° erhitzt giebt er 6 At. Wasser ab; das eine Atom bleibt noch bei 280° zurück, doch kann man es ohne merklichen Säureverlust bei einer etwas höheren Temperatur vollständig entfernen. Wie er sich, wenn man die Temperatur noch mehr steigert, zersetzt, ist bei der Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure (Bd. I., 2. §. 48.) schon angeführt worden. 100 Th. Eisenvitriol lösen sich bei 15° in 143 Th., und bei 100° in 30 Th. Wasser auf.

Reiner Eisenvitriol.

Eisenvitriol kann man ganz rein von Eisenoxyd darstellen, wenn man eine Auflösung desselben mit Eisen kocht, die Flüssigkeit filtrirt und dann unmittelbar in Weingeist, welchen man mit etwas Schwefelsäure versetzt hat, fliefsen läfst. Der Eisenvitriol, welcher darin unlöslich ist, scheidet sich sogleich als krystallinisches Pulver aus. Es wird zwischen Papier getrocknet, ist grünlich blau; eine Auflösung desselben reagirt neutral. Grasgrüne Krystalle sind oxydhaltig.

Oxydirt sich an der Luft.

Der trocknen Luft ausgesetzt, verwittert der Eisenvitriol; längere Zeit der Luft ausgesetzt, oxydirt sich ein Theil des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd. Aus einer Auflösung von Eisenvitriol, welche an der Luft sich oxydirt, sondert sich sechstel schwefelsaures Eisenoxyd, $\dddot{\overline{F}e}{}^2\dddot{S}$, aus.

Die Schwefelsäure verbindet sich weder zu einem basischen, noch zu einem sauren Salze mit dem Eisenoxydul.

Doppelsalze des Eisenvitriols.

362. Das schwefelsaure Eisenoxydul verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali und schwefelsauren Ammoniak zu isomorphen Doppelsalzen, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+6\dot{\overline{H}}$ und $\overline{N}H^3\dot{\overline{H}}\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+6\dot{\overline{H}}$. Läfst man eine warme concentrirte Auflösung von zweifach-schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Eisenoxydul erkalten, so krystallisirt mit dem eben angeführten Salze noch ein schwächer grünlich gefärbtes Salz heraus, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+4\dot{\overline{H}}$. Nimmt man statt des Kalisalzes das Natronsalz, so erhält man $\dot{N}a\dddot{S}+\dot{F}e\dddot{S}+4\dot{\overline{H}}$. Auch eine heifse Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und saurem schwefelsauren Kali giebt ein ähnlich zusammengesetztes Salz, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{M}n\dddot{S}+4\dot{\overline{H}}$.

Schwefelsaures Eisenoxyd. $\dddot{\overline{F}e}\dddot{S}^3$.

363. **Schwefelsaures Eisenoxyd**, $\dddot{\overline{F}e}\dddot{S}^3$. Die neutrale Verbindung, welche in der Natur in Chili krystallisirt vorkommt, (*Coquimbit*, $\dddot{\overline{F}e}\dddot{S}^3+9\dot{\overline{H}}$,) erhält man, wenn man zu Eisenvitriol noch halb so viel Schwefelsäure hinzusetzt, als darin enthalten ist, und vermittelst Salpetersäure das Eisenoxydul in Eisenoxyd umändert. Es läfst sich zu einer syrupsdicken Flüssigkeit eindampfen, welche in Alkohol löslich

ist. Schwach geglüht, wird es viel schwerer vom Wasser gelöst als vorher; setzt man dem Wasser aber eine geringe Menge schwefelsauren Eisenoxyduls hinzu, so findet die Lösung sehr rasch Statt, indem sich wahrscheinlich eine Verbindung beider Salze bildet, aus welcher das schwefelsaure Eisenoxyd, indem es in eine andere Modification übergeht, sich ausscheidet. Eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd kann, ohne daſs sie sich zersetzt, bis zum Kochpunkt erhitzt werden. Wird 1 Th. in 100 Th. Wasser aufgelöst, so wird ungefähr $\frac{1}{3}$, in 1000 Th. Wasser aufgelöst, ungefähr $\frac{9}{10}$ der Verbindung zersetzt. Der Niederschlag, welcher sich dabei bildet, ist ein dunkel orangegelbes Pulver und besteht aus $2\dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}} + 9\dot{\mathrm{H}}$. Läſst man das Wasser der syrupsdicken Lösung noch länger verdampfen, so bleibt zuletzt eine feste Verbindung von weiſser Farbe zurück.

$\dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}^2$

364. Zweidrittel schwefelsaures Eisenoxyd, $\dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}^2$. Wenn man Eisenoxydhydrat mit einer concentrirten Auflösung der neutralen Verbindung längere Zeit digeriren läſst, so ist diese Verbindung in der Auflösung vorhanden; gekocht oder mit Wasser stark verdünnt, fällt daraus eine basische Verbindung nieder, indem die neutrale zurückbleibt.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak bilden mit dem neutralen

365. Schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Kali, $\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}^3 + 24\dot{\mathrm{H}}$, so wie schwefelsaures Eisenoxyd und schwefelsaures Ammoniak, $\mathrm{NH}^3\dot{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\mathrm{Fe}}\dddot{\mathrm{S}}^3 + 24\dot{\mathrm{H}}$, erhält man, wenn man Eisenvitriol durch Glühen in einem Tiegel in Eisenoxyd umändert und zu dem heiſsen Rückstand Schwefelsäure, die sich sogleich damit verbindet, und nachher Wasser hinzusetzt; in dieser Flüssigkeit löst man sogleich die nöthige Menge schwefelsaures Kali oder schwefelsaures Ammoniak auf und aus der warmen, etwas concentrirten Auflösung sondern sich beide Verbindungen in groſsen Krystallen aus, deren Form ein Octaëder ist, und welche der Form und der Zusammensetzung nach dem Kali- und

Ammoniak-Alaun entsprechen; sie sind schwach violett gefärbt. Das Ammoniaksalz ist am leichtesten zu gewinnen und wird im Grofsen dargestellt. Es wird insbesondere in Färbereien gebraucht, wenn es darauf ankommt, ein neutrales Eisenoxydsalz anzuwenden. Das Kalisalz zersetzt sich, gelinde erwärmt, in basisch schwefelsaures Eisenoxyd und saures schwefelsaures Kali. Beim Umkrystallisiren ist es daher zweckmäfsig, einen kleinen Ueberschufs von Säure anzuwenden, bei einem grofsen Ueberschufs von Säure sondert sich beim Abdampfen im Wasserbade ein weifser pulveriger Niederschlag, dasselbe Salz mit 3 Atomen Wasser, aus, bei einer noch gröfseren Menge Schwefelsäure enthält es nur 1 Atom Wasser.

366. Zweidrittel schwefelsaures Eisenoyd und schwefelsaures Kali, $2\dot{K}\dddot{S}+\ddot{\bar{F}}e\dddot{S}^3+6\dot{\bar{H}}$, oder schwefelsaures Ammoniak, $2\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\ddot{\bar{F}}e\dddot{S}^3+6\dot{\bar{H}}$. Man erhält diese beiden Doppelsalze in grofsen sechsseitigen Tafeln, wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange Kali oder Ammoniak hinzusetzt, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr auflöst, und die Auflösung an der Luft oder unter der Glocke der Luftpumpe langsam verdampfen läfst.

und mit dem zwei drittel-schwefelsauren Eisenoxyd Doppelsalze.

367. Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd. Setzt man zu einer ziemlich concentrirten Auflösung von 16 Th. Eisenvitriol 16 Th. Schwefelsäure, erwärmt das Gemisch bis zum Kochen, setzt dann 1 Th. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. hinzu und mengt damit eine warme concentrirte Lösung von 5—6 Th. Alaun, so sondert sich, wenn man die Flüssigkeit etwas unter 85° abdampft, ein grünes krystallinisches Pulver aus. Wenn man dieses in stark mit Schwefelsäure versetztem Wasser mit Unterstützung von Wärme auflöst und bei der gelinden Wärme des Wasserbades die Lösung abdampfen läfst, so bilden sich schwarze Krystalle, welche reguläre Octaëder sind. In trockner Luft bleibt das Salz unverändert, in feuchter Luft und durch Wasser wird

Schwefelsaures Eisenoxydul und Eisenoxyd. $3\dot{F}e\dddot{S}+2\ddot{\bar{F}}e\dddot{S}^3+12\dot{\bar{H}}$.

es zerlegt. Es besteht wesentlich aus $3\dot{Fe}\dddot{S}+2\bar{Fe}\dddot{S}^3+12\dot{\bar{H}}$, enthält aber stets etwas Thonerde, welche einen Antheil Eisenoxyd, und etwas Kali, welches einen Antheil Eisenoxydul vertritt. Dieselbe Verbindung bildet sich in schönen und grofsen Krystallen bei der Alaunbereitung in der Solfatara.

$\dot{Fe}^3\dddot{S}^2+3\bar{Fe}\dddot{S}^2+26\dot{\bar{H}}$.

368. **Zwei drittel schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenoxydul**, $\dot{Fe}^3\dddot{S}^2+3\bar{Fe}\dddot{S}^2+26\dot{\bar{H}}$, ist in der Natur in der Grube zu Fahlun als secundäre Bildung in grofsen Stalaktiten vorgekommen, welche durch Zusammenhäufung von kleinen rothen Krystallen gebildet waren. Als ein Doppelsalz der beiden Oxydationsstufen des Eisens verdient es hier angeführt zu werden.

Salpetersaures Eisenoxydul.

369. **Salpetersaures Eisenoxydul.** Eisenfeile, mit verdünnter Salpetersäure übergossen, löst sich darin ohne Gasentwickelung auf, indem sich salpetersaures Eisenoxydul und salpetersaures Ammoniak bilden. Das reine Salz erhält man, wenn man Schwefeleisen in verdünnter Salpetersäure auflöst, oder salpetersaure Baryterde mit schwefelsaurem Eisenoxydul fällt.

Salpetersaures Eisenoxyd.

370. **Salpetersaures Eisenoxyd** bildet sich, wenn Eisen in erwärmter Salpetersäure aufgelöst wird; es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; wird es mit kohlensaurem Kali in Ueberschufs versetzt, so löst sich das ausgeschiedene Eisenoxyd wieder zu einer intensiv rothen Auflösung (*Stahl's alkalische Eisentinctur*) auf.

Stahl's alkalische Eisentinctur.

Phosphorsaures Eisenoxydul.

371. **Phosphorsaures Eisenoxydul**, $\dot{Fe}^3\dddot{\bar{P}}$, mit Wasser verbunden, erhält man als weifsen Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul phosphorsaures Natron setzt, wobei die Flüssigkeit stark sauer wird. Auf dem Filtrum wird dieser Niederschlag schnell blau und getrocknet bildet er ein blaues Pulver, welches nicht von dem natürlichen Blaueisenerz zu unterscheiden ist und Eisenoxydul und Eisenoxyd enthält, $2(\dot{Fe}^3\dddot{\bar{P}}+8\dot{\bar{H}})+(\bar{Fe}^3\dddot{\bar{P}}^2+8\dot{\bar{H}})$. In

der Natur kommt eine ähnliche Verbindung, der *Vivianit*. $6(\dot{F}e^3\ddot{\ddot{P}}+8\dot{H})+(\ddot{F}e^3\ddot{\ddot{P}}^2+8\dot{H})$ vor, welche wahrscheinlich, da sie dieselbe Form wie das arseniksaure Kobaltoxyd, Kobaltblüthe, ($\dot{C}o^3\ddot{\ddot{A}}s+8\dot{H}$,) hat, zuerst nur Eisenoxydul enthielt, wovon ein Theil sich in Eisenoxyd umänderte. Fügt man zu einer Lösung von Eisenvitriol phosphorsaures Natron und dann Ammoniak, beide im Ueberschufs, und um die Oxydation des Eisenoxyduls zu verhüten, etwas schweflichtsaures Ammoniak hinzu, so ändert sich der flockige Niederschlag in einen krystallinisch schuppigen um $(\dot{F}e^2+NH^3\dot{H})\ddot{\ddot{P}}+2\dot{H}$. Dieses Salz ist also ähnlich dem Manganoxydulsalz und dem Magnesiasalz, wenn dieses längere Zeit bei 100° erhitzt worden ist, zusammengesetzt.

Vivianit.

372. **Phosphorsaures Eisenoxyd**, $\ddot{F}e\ddot{\ddot{P}}+4\dot{H}$, erhält man als weifses Pulver, wenn man ein Eisenoxydsalz mit phosphorsaurem Natron fällt; getrocknet verändert es sich nicht, geglüht verliert es sein Wasser und wird braun, bei Gegenwart von phosphorsaurem Ammoniak löst es sich in Ammoniak auf, auch von kohlensaurem Ammoniak wird es gelöst. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali wird es zerlegt. Löst man es in Salzsäure auf, versetzt es mit Ammoniak im Ueberschufs und erhitzt es eine Zeitlang damit, so erhält man einen hellbraunen Niederschlag $\ddot{F}e^2\ddot{\ddot{P}}^2+16\dot{H}$. Kocht man diese Verbindungen längere Zeit mit Kali, so ändern sie sich in einen Körper von der Farbe des Eisenoxydhydrats um, welcher jedoch noch $5\frac{3}{4}$ p. C. Phosphorsäure enthält.

Phosphorsaures Eisenoxyd. $\ddot{F}e\ddot{\ddot{P}}+4\dot{H}$.

373. **Kohlensaures Eisenoxydul** ist wichtig wegen seines Vorkommens in der Natur im Spatheisenstein und im Thoneisenstein, worauf ich bei der Gewinnung des Eisens zurückkommen werde. Man erhält es, wenn man eine oxydfreie Lösung von Eisenvitriol mit einer Lösung von kohlensaurem Natron fällt, als weissen Niederschlag, $\dot{F}e\ddot{C}$, ohne dass Kohlensäure entweicht. Sobald Sauerstoff Zutritt hat, erhält es schnell einen Stich

Kohlensaures Eisenoxydul. $\dot{F}e\ddot{C}$.

ins Grüne und ändert sich zuletzt in Eisenoxydhydrat um. Es löst sich in Kohlensäure auf; eine solche Lösung erhält man, wenn man Eisenfeile mit kohlensaurem Wasser übergiefst, indem Wasserstoff sich entwickelt. Die eisenhaltigen Mineralwasser bestehen gewöhnlich aus einer solchen Lösung; können diese Wasser aus der Luft Sauerstoff anziehen, so bildet sich Eisenoxydhydrat; war Kieselsäure in der Flüssigkeit vorhanden, so fällt diese in Verbindung mit dem Eisenoxyd als kieselsaures Eisenoxyd nieder.

Kohlensaures Eisenoxyd.

374. Kohlensaures Eisenoxyd kann nicht für sich bestehen, existirt aber verbunden mit kohlensauren Alkalien in Doppelsalzen von intensiv rother Farbe, welche man erhält, wenn man Eisenoxydhydrat in zweifach kohlensauren Alkalien auflöst.

Oxalsaures Eisenoxydul, (Humboldtit).

375. Oxalsaures Eisenoxydul fällt als krystallinisches Pulver nieder, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit oxalsaurem Ammoniak versetzt. Diese Verbindung kommt in der Natur vor und ist unter dem Namen *Humboldtit* bekannt. Eine Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd, welche man erhält, wenn man Eisenoxyd in wässeriger Oxalsäure auflöst, zersetzt sich, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, indem Kohlensäure entweicht und oxalsaures Eisenoxydul sich ausscheidet. Unstreitig das merkwürdigste Beispiel einer chemischen Zersetzung und Verbindung durch das Sonnenlicht.

Oxalsaures Eisenoxyd mit oxalsauren Alkalien

376. Oxalsaures Eisenoxyd und oxalsaures Kali, Ammoniak oder Natron. Setzt man zu einer Auflösung von doppelt oxalsaurem Kali, Ammoniak oder Natron Eisenoxydhydrat so lange hinzu, als es sich auflöst, so erhält man beim Abdampfen der Auflösung schöne Krystalle, $3\dot{K}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Fe}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}$, $3\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Fe}}\dddot{\bar{C}}^3 + 6\dot{\bar{H}}$ und $3\dot{Na}\dddot{\bar{C}} + \dddot{\bar{Fe}}\dddot{\bar{C}}^3 + 9\dot{\bar{H}}$, in denen die Basen mit gleichviel Säure, und zwar zu neutralen Salzen, verbunden sind; ihre Zusammensetzung und Form stimmt mit der der Thonerde und Chromoxydsalze überein. Sehr son-

derbar ist es, dafs sie eine sehr schöne grüne Farbe haben.

bildet grüne Krystalle.

Essigsaures Eisenoxyd.

377. Essigsaures Eisenoxydul. Essigsaures Eisenoxyd. Man erhält sie, wenn man die schwefelsauren Salze mit essigsaurem Bleioxyd fällt. Das essigsaure Eisenoxyd, welches man, und zwar in nicht unbedeutender Menge, weil es sein Oxyd, da es nur an eine schwache Säure gebunden ist, leicht abgiebt, in der Färberei und Druckerei anwendet, stellt man dar, indem man Eisen mit Essig von der Holzdestillation (Bd. I., 2. §. 177.) übergiefst. Es bildet sich zuerst essigsaures Eisenoxydul, welches man in Eisenoxyd umändert, entweder, indem man die Flüssigkeit in offenen Gefäfsen der Luft aussetzt, oder dadurch, dafs fortdauernd mit einem Rade, welches mit Schaufeln versehen ist und sich um seine Axe dreht, etwas von der Flüssigkeit aus dem Gefäfse herausgehoben wird, und wieder in dasselbe zurückfliefst.

Tinctura ferri acetici aetherea.

378. Essigsaures Eisenoxyd, versetzt mit Alkohol und Essigäther, wird als Arneimittel (*Tinctura ferri acetici aetherea*) angewandt. Zu 7 Th. concentrirtem Essig setzt man nach und nach so viel feuchtes, gut ausgewaschenes Eisenoxydhydrat hinzu, bis etwas ungelöst zurückbleibt; zu 9 Unzen der durch Leinwand filtrirten Flüssigkeit setzt man 1 Unze Essigäther und 2 Unzen höchst rectificirten Weingeist. Am besten eignet sich zur Bereitung dieses Arzneimittels Eisenoxydhydrat, welches man durch Fällung einer Eifenchloridlösung mit Ammoniak erhält, filtrirt und, wenn es ausgewaschen ist, zuerst gelinde und dann die Leinwand zwischen Fliefspapier so lange ausdrückt, bis dieses nicht mehr nafs wird.

Geglühtes, so wie natürliches Eisenoxyd lösen sich nicht in Essigsäure auf.

Weinsaures Eisenoxydul, Eisenoxyd.

379. Weinsaures Eisenoxydul. Weinsaures Eisenoxyd. Setzt man zu einer heifsen concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul Wein-

säure hinzu, so scheidet sich beim Erkalten weinsaures Eisenoxydul als krystallinisches Pulver ab, denn dieses ist nur in ungefähr 1000 Th. Wasser löslich. Eisenoxydhydrat löst sich leicht in Weinsäure auf. Setzt man zu den neutralen Salzen Kali oder Natron hinzu, so wird weder das Eisenoxydul, noch das Eisenoxyd ausgeschieden. Die Verbindungen, welche man erhält, sind in Wasser leicht löslich. Versetzt man ihre Auflösung mit Alkohol, so scheidet sich eine syrupsdicke Flüssigkeit aus.

Weinsaures Eisenoxyd-Kali. Eisenweinstein.

380. Weinsaures Eisenoxyd-Kali. Setzt man zu saurem weinsauren Kali Eisenoxydhydrat im Ueberschufs hinzu, so bildet sich ein Doppelsatz von weinsaurem Kali und Eisenoxyd, welches man zur Syrupsdicke eindampfen kann, ohne dafs es krystallisirt; es löst sich in Alkohol auf. Wird zu dieser Verbindung eine Säure hinzugesetzt, z. B. Essig-, Salpeter-, Schwefel- oder Salzsäure, so wird das weinsaure Kali zersetzt, indem sich saures weinsaures Kali und ein neutrales Kalisalz der zugesetzten Säure bilden, und basisch weinsaures Eisenoxyd scheidet sich aus, welches nur in Verbindung mit dem neutralen Kalisalz löslich ist, eben so wie bei der Zersetzung des löslichen Natriumantimonsulphids durch Säuren Schwefelantimon zu Boden fällt. Beim Brechweinstein werde ich auf Zersetzungen dieser Art weitläufiger zurückkommen. Kocht man saures weinsaures Kali mit Eisenoxydhydrat, so wird ein Theil der Weinsäure zersetzt, Kohlensäure entwickelt sich und die Auflösung enthält weinsaures Eisenoxyduloxyd und weinsaures Kali. Setzt man Kali, kohlensaures Kali, oder kohlensaure Kalkerde, in kohlensaurem Wasser gelöst, zu diesem Doppelsalze hinzu, so wird das Eisenoxyd nicht gefällt; deswegen wendet man es in der Färberei und zu den Stahlbädern an. Die Stahlkugeln bereitet man für diesen letzteren Zweck, indem 4 Th. roher Weinstein und 1 Th. Eisenfeile mit Wasser in einem irdenen Gefäfse zu einem Brei angerieben werden; Wasserstoff entwickelt sich und weinsaures Kali und Eisenoxydul bilden sich, wovon ein

Globuli tartarimartiati. Ferro-Kali tartaricum.

Theil durch den Sauerstoff der Luft in Eisenoxyd umgeändert wird. Das Wasser, welches verdampft, ersetzt man von Zeit zu Zeit wieder; während der Einwirkung erwärmt man das Gefäfs, und rührt die Masse fortdauernd um, welche zuletzt, wenn man kein Wasser mehr zusetzt, so trocken wird, dafs man Kugeln daraus formen kann. Gewöhnlich wird der Eisenweinstein jetzt als gröbliches Pulver in den Apotheken vorräthig gehalten. Dieses Präparat ist grünlich grau; beim Auflösen, wenn hinreichend Sauerstoff Zutritt hat, bildet sich eine Verbindung von weinsaurem Kali mit weinsaurem Eisenoxyd. Diese beiden Salze scheinen sich in verschiedenem Verhältnifs zu verbinden, wovon diejenige Verbindung, welche auf 4 Atome weinsaures Kali nur 1 Atom drittel weinsaures Eisenoxyd $(4\dot{K}\bar{T}+\dddot{F}e\bar{T})$ enthält, als die beständigere anzusehen ist, da sie durch Abdampfen und Auflösen nicht weiter zersetzt wird.

Aepfelsaures Eisenoxydul, Eisenoxyd

381. Aepfelsaures Eisenoxydul. Aepfelsaures Eisenoxyd. Diese Verbindungen verdienen hier nur Erwähnung, weil sie in in zwei pharmaceutischen Präparaten vorkommen, im *Extractum ferri pomatum* und *Extractum ferri cydoniatum*. Das erstere, welches jetzt nur noch angewandt wird, erhält man, indem man 6 Th. entschälte, saure, unreife Aepfel zu einem Brei zerstöfst und mit 1 Th. Eisendraht 8 Tage im Wasserbade digeriren läfst, während man das verdampfende Wasser wieder ersetzt; die nicht aufgelösten Theile der Drähte nimmt man heraus und prefst den Brei vermittelst einer Presse aus. Die Flüssigkeit, durch Absetzen und Filtriren gereinigt, wird dann in Porzellanschalen im Wasserbade bis zur Extractdicke abgedampft und davon 1 Th. in 4 Th. Wasser gelöst und die Lösung wieder im Wasserbade abgedampft. Die Oxydation des Eisens zu Eisenoxydul geschieht auf Kosten des Wassers, von Eisenoxydul zu Eisenoxyd durch den Zutritt der Luft. Wenn diese hinlänglich damit in Berührung kam, so enthält das Extract Eisenoxyd mit

Extractum ferri pomatum.

Aepfelsäure und mit den andern im Aepfelsafte enthaltenen Säuren verbunden.

Eisenchlorür. Fe Gl. 382. Eisenchlorür erhält man direct, wenn man über Eisen, welches man z. B. in einer Kugel erhitzt, Chlor streichen lässt, als eine flüssige Masse, welche beim Erkalten krystallisirt. Eisen, mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, verbindet sich mit dem Chlor, Wasserstoff entwickelt sich, und wenn man die Auflösung des Eisenchlorürs bis zu einem bestimmten Punkte eindampft, so erhält man eine Verbindung von Eisenchlorür mit Wasser in schönen lichtblauen Krystallen $FeGl + 6\dot{H}$. Das Eisenchlorür ist in Alkohol löslich.

Eisenchlorid, Fe Gl³. 383. Eisenchlorid erhält man, wenn man Eisen in überschüssigem Chlor erhitzt; ein erhitzter Eisendraht z. B. verbrennt in Chlorgas. Eisenchlorid ist bei der Rothglühhitze flüchtig. Im Grofsen stellt man es im wasserfreien Zustande am bequemsten dar, wenn man in einer Retorte mit kurzem und weitem Halse, so dafs die Luft leicht hineintreten kann, Eisen zuerst in Salzsäure auflöst, dann das Eisenchlorür zur Trockne abdampft und stark erhitzt; ein Drittel des Eisens verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Eisenoxyd, welches in der Retorte zurückbleibt, und zwei Drittel des Eisens sublimiren sich, mit der ganzen Menge des Chlors des Eisenchlorürs verbunden. In dünnen Blättchen ist es mit intensiv rother Farbe durchscheinend. Der Luft ausgesetzt, zieht es rasch Wasser an und zerfliefst; wird es darauf erhitzt, so geht zuerst Wasser, dann Chlorwasserstoff fort, und eine Verbindung von Eisenoxyd und Eisenchlorid bleibt zurück; wird diese stärker erhitzt, so bleibt Eisenoxyd zurück und Eisenchlorid sublimirt sich. Wie vermittelst dieser Zersetzung in Vulkanen sich Eisenoxydkrystalle bilden können, ist schon angeführt worden. (s. oben §. 282.)

Darstellung des wasserfreien,

des wasserhaltigen Eisenchlorids. Am vortheilhaftesten erhält man das Eisenchlorid, wenn man Eisen mit 2 Th. Salzsäure übergiefst und damit so lange stehen läfst, bis sich kein Eisen mehr auf-

löst, zu der filtrirten Auflösung 1 Th. Salzsäure hinzusetzt und, nachdem man sie erwärmt hat, so lange mit Salpetersäure versetzt, als noch eine Zersetzung derselben Statt findet. Häufig geschieht die Einwirkung auf die Salpetersäure plötzlich; man wendet deswegen, um das Uebersteigen zu verhüten, geräumige Gefäfse an. Die Flüssigkeit dampft man zur Krystallisation ein; entweicht Salzsäure, so mufs man diese wieder ersetzen. Hat man den richtigen Punkt der Concentration getroffen, so wird nach einiger Zeit die Masse fest. Ist zu viel Wasser verdampft, so wird sie erst fest, wenn sie allmählig Wasser anzieht. Die Krystalle, welche sich dabei bilden, ($\text{Fe}\,\text{Cl}^3 + 12\dot{\text{H}}$) sind warzenförmig gruppirt. Ihre Form, ist nicht bestimmbar; sie sehen orangegelb aus und schmelzen bei 28°. Schmilzt man die Krystalle, bis die Masse beim Erkalten fest wird, und ersetzt die fortgegangene Salzsäure, so bilden sich, wenn man die Flüssigkeit hinstellt, grofse bestimmbare, dunkelroth-gelbe Krystalle, $\text{Fe}\,\text{Cl}^3 + \dot{\text{H}}$, welche bei 42° schmelzen. Man erhält gleichfalls das Eisenchlorid sehr leicht, wenn man fein gepulverten Blutstein mit Salzsäure zuerst digerirt und darauf kocht. Die Flüssigkeit, welche man durch Absetzen klar erhält, giefst man vom Bodensatz ab und dampft sie im Wasserbade ein, bis sie nicht mehr nach Salzsäure riecht und eine herausgenommene Probe erstarrt. Die syrupsdicke Flüssigkeit läfst man erkalten, nach 24 Stunden ist sie gewöhnlich vollständig krystallisirt. Die Krystalle zerfliessen rasch an der Luft; sie sind in Alkohol und Aether löslich. Für pharmaceutische Zwecke wird eine Auflösung des Eisenchlorids in Wasser von 1,535—1,540 spec. Gew. angewendet, welche $16\frac{2}{3}$ p. C. Eisen enthält.

Tinctura nervina Bestuschefii, Spiritus ferri chlorati aethereus.

384. Eine Auflösung des Eisenchlorids in Aether und Alkohol, *Spiritus sulphurico-aethereus ferruginosus*, *Tinctura nervina Bestuschefii*, wird in der Medicin angewandt. Man bereitet sie, indem man 1 Th. einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorid von 1,54 spec.

Gew. mit 16 Th. Aether-Weingeist vermischt. Die dunkelgelbe Auflösung wird dem Lichte ausgesetzt, bis sie die Farbe verloren hat, und alsdann in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Die farblose Flüssigkeit giebt mit Kali einen weifslich-grünen Niederschlag, ein Beweis, dafs sich Eisenchlorür gebildet hat, und Chlor an den Alkohol oder den Aether getreten ist, wodurch die Produkte gebildet werden, welche ich schon früher erwähnt habe. Stellt man die Auflösung in einen dunkeln Raum, und hat Luft, woraus die Auflösung Sauerstoff und Wasser aufnehmen kann, Zutritt, so färbt sie sich wieder, indem sich Eisenchlorid und Eisenoxyd bilden; auch können durch Zersetzung der Verbindungen, welche durch die Einwirkung des Chlors auf Aether und Alkohol entstanden sind, Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure sich bilden. Sie enthält 1 p. C. Eisen.

Chlorkalium- und Chlorwasserstoff-Ammoniak-eisenchlorid.

385. Löst man in einer concentrirten Auflösung von Eisenchlorid Chlorkalium auf, so erhält man unter einer Glocke mit Schwefelsäure nach einiger Zeit gelbrothe Krystalle, $2KCl + \overline{Fe}Cl^3 + 2\dot{H}$, die durch Wasser zersetzt werden; was auch geschieht, wenn sie aus der Luft Feuchtigkeit anziehen. Mit Salmiak erhält man auf dieselbe Weise, aber auch schon, wenn man eine warme concentrirte Auflösung beider Substanzen erkalten läfst, gut bestimmbare, rubinrothe Krystalle, $2NH^3HCl + \overline{Fe}Cl^3 + 2\dot{H}$, welche viel beständiger als die der Kaliumverbindung sind. Dampft man eine Eisenchloridlösung im Wasserbade bis zur Trockne ab, so geht Chlorwasserstoff fort und eine Verbindung von Eisenchlorid mit Eisenoxyd bleibt zurück; setzt man zu dieser Aether hinzu, so bleibt eine Verbindung, die noch weniger Eisenchlorid enthält, zurück. Absorbirt eine Eisenchlorürlösung Sauerstoff, so scheidet sich ein gelber Körper $\overline{Fe}Cl^3 + 2\dddot{\overline{Fe}} + 3\dot{H}$, aus.

Ammonium muriaticum martiatum.

386. In der Medicin wurde früher ein Gemenge von Salmiak und Eisenchlorid angewandt, welches man darstellte, indem man eine Salmiaklösung und eine Eisen-

chloridlösung zusammenmengte, bis zur Krystallisation abdampfte und dann erkalten liefs; man erhielt alsdann Krystalle von Salmiak, welche durch beigemengtes Chlorwasserstoffammoniakeisenchlorid roth gefärbt sind, wovon sie zuweilen 2 p. C., in der Regel jedoch noch weniger enthalten. Da das Eisenchlorid in grösserer oder geringerer Menge darin enthalten sein kann, so ist dieses Präparat verworfen und statt dessen ein bestimmtes Gemenge von Salmiak und Eisenchlorid vorgeschrieben, welches man erhält, wenn man 6 Unzen Salmiak in 12 Unzen Wasser auflöst, 1 Unze Eisenchloridlösung von 1,54 spec. Gew. hinzusetzt und die Auflösung unter fortdauerndem Umrühren im Wasserbade zur Trockne abdampft; es enthält $2\frac{1}{2}$ p. C. Eisen. Viel zweckmässiger ist es jedoch, wenn der Arzt nach dem Bedürfnifs des Kranken das Verhältnifs des Eisenchlorids zum Salmiak selbst vorschreibt.

Eisenjodür, $Fe J + 4\dot{H}$.

387. Eisenjodür erhält man, wenn man 1 Th. Eisenfeile mit 6 Th. Wasser übergiefst und dazu 2 Th. Jod in kleinen Mengen hinzusetzt. Dampft man die filtrirte Flüssigkeit ab, so erhält man eine krystallinische Masse, die, zwischen Filtrirpapier ausgeprefst, grüne Krystalle, $Fe I + 4\dot{H}$, zurückläfst, welche schnell aus der Luft Feuchtigkeit anziehen und, indem sie Sauerstoff aufnehmen, sich zersetzen. Für pharmaceutische Zwecke versetzt man eine Auflösung von Eisenjodür, welche man mit 1 Th. Jod erhalten hat, mit 3 Th. Milchzucker, dampft sie im Wasserbade ab und zerreibt die zähe Masse mit 2 Th. Milchzucker zum Pulver.

Eisencyanür, $Fe\,Cy$.

388. Eisencyanür. Fällt man eine Eisenoxydul verbindung mit Cyankalium oder Cyaneisenkalium, so enthält der weifse Niederschlag stets etwas Cyankalium, welches sich durch Auswaschen vom Eisencyanür nicht entfernen läfst. Man erhält reines Eisencyanür, wenn man Eisencyanürcyanid mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff übergiefst, als eine weifse Masse, welche an der Luft schnell blau wird; ferner, wenn man die Verbindung von Cyaneisen und Cyanwas-

serstoff-Ammoniak (s. u. §. 404) so lange vorsichtig erhitzt, bis das Cyanwasserstoff-Ammoniak ausgetrieben ist.

Es verhält sich wie eine Säure.

Das Eisencyanür verhält sich wie eine Säure gegen andere Cyanmetalle, mit denen es eine grofse Anzahl von Verbindungen eingeht. Die unlöslichen stellt man dar, indem man eine lösliche Verbindung der Metalle durch Cyaneisenkalium fällt, die löslichen, indem man Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) mit dem Metalloxyd kocht. Da vermittelst des Cyaneisenkaliums die übrigen Verbindungen dargestellt werden, so ist dieses zuerst zu erwähnen.

Kaliumeisencyanür, Blutlaugensalz $2K\mathrm{Cy}+Fe\mathrm{Cy}+3\dot{H}$.

Eigenschaften.

389. Das **Kaliumeisencyanür** kommt im Handel unter dem Namen Blutlaugensalz in sehr grofsen, gut ausgebildeten, gelben Krystallen vor; sie enthalten 12,79 p. C. Wasser, also gerade so viel, dafs der Sauerstoff desselben sich mit den Metallen zu Kali und Eisenoxydul und der Wasserstoff mit dem Cyan zu Cyanwasserstoff verbinden kann; dieses Wasser verlieren sie jedoch, wenn sie gelinde erwärmt werden. An der Luft verändern sich die Krystalle nicht; sie sind gelb, in 2 Th. kochenden und 4 Th. kalten Wassers löslich, in Alkohol unlöslich. Das Kaliumeisencyanür wird weder durch die Alkalien, noch durch die Schwefelmetalle derselben zerlegt, weil die Verwandtschaft des Eisens zum Cyan durch die Verbindung des Eisencyanürs mit dem Cyankalium verstärkt worden ist; ja, das Eisenoxydulhydrat und Schwefeleisen zerlegen das Cyankalium so lange, bis sich Kaliumeisencyanür gebildet hat. Diese Zerlegung findet jedoch, selbst wenn man Kochhitze anwendet, sehr langsam Statt. Bei der Rothglühhitze zerlegt sich ein Theil des Blutlaugensalzes, indem Stickstoff entweicht; nur bei einer lange andauernden Weifsglühhitze wird es vollständig zersetzt, indem Cyankalium und Kohleneisen, FeC^2, zurückbleiben. Mit kohlensaurem Kali geschmolzen, wird es bei einer viel niedrigeren Temperatur zerlegt, indem Kohlenoxyd- und Stickstoffgas sich entwickeln.

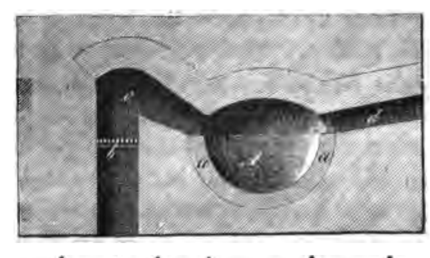
Dieses Salz wird in Fabriken durch Zusammenschmelzen von thierischer Kohle mit kohlensaurem Kali im Grofsen bereitet. Die Darstellung desselben erfordert

eine besondere Sorgfalt, weil, wenn man die Masse zu lange oder zu stark erhitzt, es wieder zerstört wird. Hat der Schmelzer zur rechten Zeit die Masse aus dem Ofen herausgeschafft; so kann man sowohl mit kaltem Wasser daraus das Kaliumeisencyanür ausziehen, als auch, wenn man die Masse vorher mit Branntwein ausgezogen hat, in dem Rückstand das Cyaneisenkalium nachweisen, es ist also fertig gebildet in der Masse vorhanden. Auch wenn man thierische Kohle und kohlensaures Kali mit andern Metallen zusammenschmilzt, z. B. mit Zink oder Kupfer, so erhält man Verbindungen des Cyankaliums mit den Cyanüren dieser Metalle.

Darstellung des Blutlaugensalzes in Fabriken aus

390. Thierische Substanzen, welche keinen phosphorsauren und kohlensauren Kalk enthalten: Horn, Abfälle beim Horndrechseln, bei der Gerberei, alte Schuhsohlen, wollene Lumpen, getrocknetes Fleisch, besonders von gefallenem Vieh, von Pferden u. s. w. werden der Destillation bis zu einem bestimmten Punkte in Cylindern unterworfen; aus den Destillationsprodukten wird Salmiak gewonnen (s. oben §. 111). Die thierische Kohle, welche zurückbleibt und noch viel Stickstoff enthält, wird in Pottasche, welche in einem

Pottasche und thierischer Kohle in Flammöfen,



Durchschnitt durch den Ofen.



Vordere Ansicht des Ofens.

Flammofen bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt worden ist, eingetragen. Für diesen Zweck ist in der Sohle des Ofens eine ½ Fufs dicke Schale von Gufseisen *aa* eingemauert von 3 Fufs Durchmesser. Auf den Rost *b* wird das Brennmaterial geworfen, dessen Flamme durch den Canal *c* in den Schmelzraum A, dann durch die Oeffnung *d* unter eine oder zwei Abdampfpfannen und zuletzt in einen Schornstein geleitet wird. Der Canal *c* ist so construirt, dafs die Flamme in die Schale hineinschlägt. In das schmelzende kohlensaure Kali schüttet man nach und nach so viel von der thierischen Kohle hinein, dafs auf 400 Pfund Pottasche 320 Pfund thierische Kohle kommen. Bei der Einwirkung beider Substanzen auf einander findet ein stetes Aufbrausen Statt, die Kohle zersetzt das kohlensaure Kali, das Kalium und das Eisen der Rührstangen und der Schale verbinden sich mit dem Stickstoff und Kohlenstoff der thierischen Kohle zu Cyankalium und Cyaneisen. Ist die Einwirkung vollendet, so wird die Masse schnell ausgeschöpft und nach dem Erkalten in kochendem Wasser aufgelöst: was ungelöst zurückbleibt, ist nicht weiter zu verwenden. Die Auflösung wird bis zur Krystallisation abgedampft; beim Erkalten erhält man den gröfsten Theil des Cyaneisenkaliums in kleinen Krystallen. Die Mutterlauge wird abgedampft und giebt beim Erkalten wieder Krystalle; die Mutterlauge dieser Krystalle wird noch einmal abgedampft und die Flüssigkeit, welche, nachdem sich die Krystalle des Blutlaugensalzes ausgeschieden haben, übrig bleibt, wird zur Trockne eingedampft und zum nächsten Schmelzen wieder zugesetzt, da sie noch viel unzersetztes kohlensaures Kali enthält. In dieser Mutterlauge sammeln sich nach und nach die löslichen fremden Beimengungen der Pottasche an, so dass, nachdem man sie mehrere Male wieder zugesetzt hat, sie nicht mehr mit Vortheil verwandt werden kann; sie wird alsdann an die Seifenfabrikanten verkauft. Die Krystalle von Cyaneisenkalium löst man zusammen in heifsem Wasser auf, und lässt sie langsam in einem grofsen Gefäfse krystallisiren; man erhält das Salz alsdann

in sehr grofsen Krystallen, welche frei von fremden Beimengungen sind. Die Ausbeute ist von 400 Pfd. Pottasche ungefähr 56 Pfd. Cyaneisenkalium.

In England bereitet man das Kaliumeisencyanür, indem man unter fortdauerndem Umrühren mit einem eisernen Quirl in eisernen Tiegeln von ungefähr 2 Fufs Höhe und 2 Fufs Durchmesser in schmelzendes, kohlensaures Kali fein geschnittene und scharf getrocknete Abfälle von Hufen und Horn einträgt. Viele Tiegel stehen in einer Ebene, die dazu mit Löchern versehen ist, auf einem Gewölbe neben einander, so dafs nur ihre Seitenwände durch ein Flammfeuer, welches darauf in einen Schornstein geleitet wird, erhitzt werden.

in grossen Tiegeln,

Auch hat man in verschiedenen Fabriken Cyankalium dadurch dargestellt, dafs man ein inniges Gemenge von Holzkohle und Pottasche, welches man am besten erhält, wenn man zerkleinerte Holzkohle mit einer sehr concentrirten Auflösung von Pottasche tränkt, in eisernen Cylindern bis zur Rothgluth erhitzt und Stickstoff, dem kein Sauerstoff beigemengt ist, hindurchleitete; man kann dazu entweder atmosphärische Luft, die man durch glühende Kohlen hat streichen lassen oder die Luft der Schwefelsäurekammern benutzen. Das gebildete Cyankalium zieht man mit Wasser aus und die Auflösung setzt man sogleich zu einer Auflösung von Eisenvitriol hinzu. Ob diese Methode so verbessert werden kann, dafs sie der vorher erwähnten vorgezogen werden mufs, ist noch ungewifs.

aus Holzkohle, Stickstoffgas und Pottasche.

391. Setzt man verdünnte Schwefelsäure zu einer Auflösung des Blutlaugensalzes und destillirt die Flüssigkeit, so entwickelt sich Cyanwasserstoff, und eine Verbindung, welche nur ein Viertel des Cyankaliums der angewandten Krystalle enthält ($\frac{1}{2}$KCy + FeCy = KCy + 2FeCy), bildet sich, indem zweifach-schwefelsaures Kali in der Auflösung zurückbleibt. Dieser Körper ändert sich durch Oxydation am besten mit verdünnter Salpetersäure, die auf 1 Maafs Salpetersäure 20 Maafs Was-

KCy+2FeCy

ser enthält, in einen schönen violettblauen Körper um, $\text{KCy}+2\text{FeCy}+\overline{\text{Fe}}\text{Cy}^{3}+4\dot{\text{H}}$, welcher mit Kali sich in Kaliumeisencyanid und Eisenoxyd zerlegt, indem nämlich das Cyan des Eisencyanids, 3Cy, sich mit dem Kali zersetzt. Länger mit Salpetersäure digerirt ändert sich der violettblaue Körper in einen dunkel sammtgrünen um. Vielleicht ist der weifse Niederschlag, welchen man erhält, wenn man ein Eisenoxydulsalz durch Kaliumeisencyanür fällt, und der aus einer Verbindung von Eisencyanür mit Cyankalium besteht, dieselbe Verbindung, welche man gewöhnlich mit einem Stich in's Grüne erhält; das darin enthaltene Cyankalium kann man selbst durch einen Ueberschufs von Säure nicht ausscheiden.

Eisencyanür verbindet sich mit andern Cyanmetallen.

392. Setzt man eine Auflösung des Kaliumeisencyanürs ($2\text{KCy}+\text{FeCy}$) zu der Auflösung von einer Anzahl neutraler Metallsalze, so fallen unlösliche Verbindungen zu Boden, indem der Sauerstoff des Metalloxyds und die Säure mit dem Kalium zu einem neutralen Kalisalze, und das Cyan des Cyankaliums sich mit dem Metall vereinigen; in diesen Verbindungen verhält sich gleichfalls das Cyan des einen Metalles zu dem des Eisens wie 2:1. So geben Kupferoxydsalze einen braunen, Silberoxyd-, Bleioxyd- und Zinkoxydsalze einen weifsen Niederschlag. Diese Niederschläge können zuweilen als Erkennungsmittel der Metalle dienen; sie sind in Wasser unlöslich, einige davon auch in Säuren. In diesen Verbindungen ist das Cyaneisen als die Säure, die andern Cyanverbindungen als Basen anzusehen; ein Cyanmetall, welches daher sich gegen andere Cyanmetalle als Säure verhält, wird keine Verbindungen mit dem Eisencyanür geben, wie z. B. Cyangold, Cyanplatin u. s. w. So wird auch der weifse Niederschlag, welchen Quecksilbersalze mit dem Kaliumeisencyanür geben, sehr schnell in Cyaneisen, welches blau wird, und in Cyanquecksilber, welches sich auflöst, zerlegt.

Berlinerblau.

393. Eisencyanürcyanid, Berlinerblau. Fällt man eine Auflösung einer neutralen Eisenoxydverbindung

z. B. des schwefelsauren Eisenoxyd-Ammoniaks oder des krystallisirten Eisenchlorids durch Kaliumeisencyanür, so erhält man einen sehr schönen blauen Niederschlag (Berlinerblau), welcher als Malerfarbe und zum Tapeten- und Kattundruck in grofser Menge angewandt wird. Das Kaliumeisencyanür wird fast nur zur Darstellung dieser Farbe verwandt. Man versetzt das Berlinerblau vor dem Trocknen mit Gummiwasser, wenn man es als Wasserfarbe anwenden will, weil es sich alsdann nachher leichter verarbeiten läfst. Wenn man zur Darstellung des Berlinerblaus die Auflösung des geglühten Gemenges von thierischer Kohle, Pottasche und Eisenvitriollauge, welche viel Thonerde und Eisenoxyd enthält, anwendet, so erhält man ein unreines Berlinerblau, woraus man jedoch, da das Berlinerblau in verdünnten Säuren unlöslich ist, mit diesen die fremden Bestandtheile ausziehen kann. Eine andere geringere Sorte enthält einen Zusatz von Stärke.

Der blaue Niederschlag, welcher durch Eisenoxydlösung in Kaliumeisencyanürlösung entsteht, enthält stets etwas Kaliumeisencyanür, selbst wenn man einen grofsen Ueberschufs von Eisenoxydsalz anwendet. Ist bei der Fällung das Kaliumeisencyanür vorwaltend, so löst sich beim Auswaschen, wenn die beigemengten Salze entfernt worden sind, ein Theil des Niederschlags mit dunkelblauer Farbe auf; diese Lösung kann man zur Trockne abdampfen, die dunkelblaue Masse löst sich nachher wieder in Wasser auf, sie besteht annähernd aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 1 Atom Eisencyanürcyanid. Ungelöst bleibt eine Verbindung von 1 Atom des ersteren und 2 Atomen des letzteren. Rein erhält man das Eisencyanürcyanid, wenn man ein Eisenoxydsalz mit Wasserstoffeisencyanür (s. unten §. 404.) fällt. Im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, enthält es 9 Atome Wasser, bei 250° giebt es dieses Wasser ab, fängt aber auch schon an sich zu zersetzen. Der Destillation unterworfen giebt

Reines Eisencyanürcyanid. $3\dot{F}e\,Cy + 2Fe\,Cy^3 + 9\dot{H}$.

es einen schwarzen Rückstand, der 14 p. C. Stickstoff enthält und aus Paracyaneisen und Kohleneisen besteht.

Blaue Dinte aus Berlinerblau.

394. Berlinerblau löst sich in Oxalsäure mit tiefblauer Farbe auf; man kann das 40fache an Wasser vom Gewicht des Berlinerblaus anwenden und erhält noch eine schön blau gefärbte Dinte. Das käufliche Berlinerblau kann man für diesen Zweck zuerst mit Salzsäure versetzen, um Thonerde und andere fremde Beimengungen zu entfernen, den Rückstand reibt man mit einem Sechstel vom Gewicht des Berlinerblaus an Oxalsäure zusammen, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht aus.

Lösliches Berlinerblau.

395. Fällt man Kaliumeisencyanür mit einem Eisenoxydulsalz, so daſs etwas Kaliumeisencyanür unzersetzt bleibt, und setzt den weiſsen Niederschlag in einer flachen Schale der Luft aus, so wird er blau (war das Eisenoxydulsalz im Ueberschuſs angewandt, so bildet sich zugleich auch Eisenoxydhydrat, und er wird alsdann grün); wäscht man ihn so lange aus, bis die beigemengten Salze entfernt sind, so löst er sich, ohne daſs Eisenoxyd zurückbleibt, mit schöner blauer Farbe in Wasser auf. Diese Verbindung besteht daher aus Eisencyanür, Eisencyanid und Eisenoxyd.

$FeCy + FeCy^3 + 4\dot{H}$.

396. Läſst man durch Kaliumeisencyanür oder Kaliumeisencyanid Chlor streichen und erhitzt darauf die Flüssigkeit bis zum Kochen; so scheidet sich ein grünes Pulver aus, aus welchem man durch Kochen mit Salzsäure das beigemengte Eisenoxyd und Berlinerblau auszieht; der grüne Rückstand, $FeCy + FeCy^3 + 4\dot{H}$, welcher dem Eisenoxyduloxyd analog zusammengesetzt ist, wird nur sehr schwer durch kochende Salzsäure zerlegt, Kali zersetzt diese Verbindung sogleich, indem Eisenoxyd sich ausscheidet und Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid sich bilden.

Berlinerblau wird durch die Alkalien und alkalischen Erden zersetzt.

397. Digerirt man Eisencyanürcyanid (Berlinerblau) mit der Auflösung eines Alkali's, oder mit einer alkalischen Erdart, so tritt das Cyan des Eisencyanids an das Metall, welches als Cyanmetall sich mit dem Eisencyanür zu einer in Wasser löslichen Verbindung vereinigt, die

durch Abdampfen der Auflösung in Krystallen erhalten werden kann, und das Eisen des Eisencyanids verbindet sich mit dem Sauerstoff des Metalles zu Eisenoxyd, welches ungelöst zurückbleibt. Man erhält auf diese Weise in schönen Krystallen Natriumeisencyanür, $2NaCy + FeCy + 12\dot{H}$, Bariumeisencyanür, $2BaCy + FeCy + 6\dot{H}$, Calciumeisencyanür, $2CaCy + FeCy + 12\dot{H}$, Strontiumeisencyanür und Cyanwasserstoffammoniakeisencyanür, letzteres, $2NH^3HCy + FeCy + 3\dot{H}$, wenn man Berlinerblau mit Ammoniak digerirt, und die Auflösung unter einer Glocke vermittelst Schwefelsäure concentrirt. Die Ammoniakverbindung ist mit der Kaliumverbindung isomorph.

Eisencyanür und Cyannatrium, Cyanbarium, Cyancalcium, Cyanwasserstoff-Ammoniak.

398. Digerirt man eine Zeit lang eine Auflösung von 2 Th. Kaliumeisencyanür und 2 Th. Salmiak in 12 Th. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit und dampft sie zur Krystallisation ab, so erhält man beim Erkalten derselben grofse, gelbe, luftbeständige Krystalle, welche aus Salmiak und Cyanwasserstoffammoniakeisencyanür bestehen, $2NH^3HCl + NH^3HCy + FeCy + 3\dot{H}$. Mischt man eine Auflösung von Bromwasserstoffammoniak mit Kaliumeisencyanür; so erhält man gut bestimmbare Krystalle, welche dieselbe Krystallform und eine analoge Zusammensetzung wie die Salmiakverbindung haben.

Salmiak und Cyanwasserstoffammoniakeisencyanür.

399. Setzt man zu einer heifsen Auflösung von Kaliumeisencyanür eine heifse Auflösung einer Barium-, Calcium- oder Magnesiumverbindung, so sondern sich, insbesondere beim Erkalten, krystallinische Verbindungen aus, welche aus Kaliumeisencyanür mit Bariumeisencyanür, $(2KCy + FeCy) + (2BaCy + FeCy) + 6\dot{H}$, mit Calciumeisencyanür $(2KCy + FeCy) + (2CaCy + FeCy)$ oder mit Magnesiumeisencyanür, $(2KCy + FeCy) + (2MgCy + FeCy)$ bestehen, und die als Verbindungen von sehr zusammengesetzter Art zu bemerken sind.

Verbindungen von Cyansalzen mit einander.

400. Zuweilen erhält man im Handel ein Berlinerblau, welches, wenn man es mit Kali zerlegt, eine Ka-

Grünes Blutlaugensalz.

liumverbindung giebt, welche in grünen Schuppen krystallisirt; mit Barium und Ammoniak giebt es ähnliche grüne Salze, welche von den gewöhnlichen gelben Verbindungen sich durch mehrere Eigenschaften unterscheiden, obgleich sie damit dieselbe Zusammensetzung haben. Diese Verbindungen sind daher als isomerisch mit den gewöhnlichen anzusehen.

Eisencyanid. $FeCy^3$.

401. Eisencyanid. Man erhält es, mit Wasser verbunden, durch Kochen einer Lösung von Wasserstoffeisencyanid (s. unten §. 405.); mit andern Cyanmetallen liefert es fast eine eben so grofse Anzahl von Verbindungen, als das Eisencyanür.

Kaliumeisencyanid. $3KCy + FeCy^3$.

402. Kaliumeisencyanid. Läfst man durch eine gesättigte Kaliumeisencyanürlösung so lange Chlor streichen, bis diese die Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, so ist kein Eisencyanür in der Auflösung mehr enthalten. (2. $2KCy + FeCy$ und $Cl = 3KCy + FeCy^3$ und KCl.)

Darstellung. Das Durchstreichen darf nicht länger fortgesetzt werden, weil sonst auch das Eisencyanid zersetzt wird; aus demselben Grunde mufs auch das Durchstreichen unter fortdauerndem Umrühren der Masse geschehen, damit das Chlor immer auf unzersetztes Kaliumeisencyanür trifft. Hat man zu lange Chlor durchgeleitet, so zerlegt man den grünen Körper, der sich dadurch gebildet hat (s. oben §. 396.) durch Kali und trennt das ausgeschiedene Eisenoxydhydrat durch Filtration. Dampft man die Auflösung ein und läfst sie erkalten, so erhält man schöne rothe Krystalle.

Eigenschaften desselben. In dieser Verbindung, $3KCy + FeCy^3$, ist das Kalium und das Eisen mit gleichviel Cyan verbunden; sie enthält kein Wasser. 1 Th. der Verbindung bedarf 3,8 Th. kaltes Wasser zu seiner Auflösung. In den Auflösungen der Eisenoxydsalze bringt es keine Veränderung hervor, in denen der Eisenoxydulsalze einen blauen Niederschlag von complicirter Zusammensetzung, indem das Kaliumeisencyanid durch die ersten Mengen einer Eisenoxydulauflösung zu Kaliumeisencyanür reducirt wird.

Kaliumeisencyanid wird durch Schwefelwasserstoff

zu Kaliumeisencyanür und Wasserstoffeisencyanür zerlegt: $2.\ (3K\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3)$ und $2\bar{H}S=3.\ (2K\mathrm{Cy}+Fe\mathrm{Cy})$, $2\bar{H}\mathrm{Cy}+Fe\mathrm{Cy}$ und 2S.

Versetzt man eine Auflösung des Kaliumeisencyanids mit Kali und digerirt damit Manganoxydul, Bleioxyd und Chromoxyd, so erhält man Manganoxyd, Bleisuperoxyd, Chromsäure und Kaliumeisencyanür; phosphorichte unterphosphorichte, schweflichte Säure und Oxalsäure werden ebenfalls dadurch oxydirt. $3K\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3$ und $\dot{K}=2.\ (2K\mathrm{Cy}+Fe\mathrm{Cy})$ und O.

Verbindungen des Eisencyanids mit andern Cyanmetallen.

403. Auf ähnliche Weise, wie durch die Kaliumeisencyanürlösung, wird die Auflösung verschiedener Metallsalze durch die Kaliumeisencyanidlösung gefällt, jedoch ist die Farbe der Niederschläge verschieden. Auch kann man, wenn man diese Niederschläge mit Natron, Baryterde und Ammoniak kocht, Verbindungen von Eisencyanid mit Cyanbarium, Cyannatrium u. s. w. erhalten, welche in Wasser löslich sind. Das Natriumeisencyanid erhält man am leichtesten, wenn man in eine Auflösung von Natriumeisencyanür so lange Chlor leitet, bis sie eine Eisenchloridlösung nicht mehr fällt; man dampft sie ein, versetzt sie mit Alkohol, filtrirt die alkoholische Lösung und läfst sie verdunsten. Die Krystalle sind sehr leicht in Wasser löslich und zerfliefsen an der Luft. Auf dieselbe Weise erhält man das Cyanwasserstoffammoniakeisencyanid aus dem Cyanwasserstoffammoniakeisencyanür in schönen rothen Krystallen, $3\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3+6\dot{\bar{H}}$, welche an der Luft sich nicht verändern, und Calciumeisencyanid aus dem Calciumeisencyanür in feinen Nadeln, $3Ca\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3+10\dot{\bar{H}}$, und Bariumkaliumeisencyanid aus dem Bariumkaliumeisencyanür in gröfsern Krystallen, $(3K\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3)+2.\ (3Ba\mathrm{Cy}+\bar{Fe}\mathrm{Cy}^3)+18\dot{\bar{H}}$.

Natrium-eisencyanid.

Cyanwasserstoffammoniakeisencyanid.

Calciumeisencyanid.

Von Interesse ist es, dafs das wasserfreie Kaliumeisencyanid, so wie andere wasserfreie Eisencyanidverbindungen, eine rothe Farbe zeigen, so dafs die rothe Farbe

der Eisenverbindungen nicht allein den Eisenoxyd-, sondern auch den Verbindungen von 2 At. Eisen mit 3 At. Cyan, Chlor und andern Körpern eigenthümlich ist.

Wasserstoff-Eisencyanür, $2H\text{Cy}+Fe\text{Cy}$.

404. **Wasserstoff-Eisencyanür.** Zerlegt man den weifsen Niederschlag, welchen eine Kaliumeisencyanür-Auflösung in einer Bleioxydsalzlösung hervorbringt, und welcher Bleieisencyanür ist, mit Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefelblei, und wenn man die filtrirte Auflösung beim Ausschlufs der Luft vermittelst Schwefelsäure abdampft, so erhält man eine weifse Masse. Am leichtesten erhält man diese Verbindung, wenn man zu einer von Luft befreiten Auflösung von Kaliumeisencyanür so viel luftfreie Salzsäure hinzusetzt, dafs die Kaliumverbindung vollständig dadurch zerlegt wird und zu dem Gemisch etwas Aether hinzusetzt. Sie scheidet sich in weifsen Schuppen aus, da sie in der ätherhaltigen Flüssigkeit unlöslich ist. Man kann sie bis 100° erhitzen, ohne dafs sie sich zersetzt, an der Luft wird sie blau. In Wasser ist sie leicht löslich, bei gelinder Wärme abgedampft erhält man sie in kleinen farblofen Krystallen, $2H\text{Cy}+Fe\text{Cy}$, kocht man ihre Auflösung in einer Retorte, so entweicht Cyanwasserstoff und weifses Eisencyanür bleibt zurück. Die Auflösung dieser Verbindung ist geruchlos, hat einen rein sauren Geschmack und zersetzt kohlensaure Salze mit Aufbrausen, indem der Cyanwasserstoff mit der Basis des Salzes sich in Wasser und ein Cyanmetall zerlegt, welches mit dem Cyaneisen ein Doppelcyanür bildet.

Diese Verbindung wendet man in der Färberei an, um eine schöne blaue Farbe zu erzeugen. Mit einer Auflösung von Kaliumeisencyanür in Wasser mischt man eine Lösung von Alaun und Schwefelsäure oder von Alaun, Weinsäure und Oxalsäure, verdickt das Gemisch mit Gummiwasser und druckt die eingedickte Masse, welche Wasserstoffeisencyanür enthält, auf die Zeuge auf, läfst diese dann eine Zeitlang in feuchter Luft hängen,

wodurch der Cyanwasserstoff ausgetrieben wird, und nachher in fliefsendem Wasser, oder zieht sie durch eine verdünnte Lösung von Chlorkalk oder zweifach chromsaurem Kali, wodurch, indem Sauerstoff aufgenommen wird, eine schöne blaue Verbindung sich bildet. Wie dieser Körper zusammengesetzt, ob er wirklich Berlinerblau ist und ob die früher (§ 391) angeführten Verbindungen sich nicht auch dabei bilden, ist noch nicht ermittelt.

Wasserstoff-Eisencyanid, $3\dot{H}Cy + FeCy^3$.

405. Wasserstoff-Eisencyanid. Bleieisencyanid und Wasser werden durch Schwefelsäure so zerlegt, dafs sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd und eine Verbindung von Eisencyanid und Cyanwasserstoff bildet, welche sich mit rother Farbe im Wasser auflöst, und welche man, wenn man die Auflösung vermittelst Schwefelsäure abdampft, in braungelben Nadeln erhält. Kocht man eine Auflösung dieser Verbindung, so entweicht Cyanwasserstoff, und ein dunkelgrüner Niederschlag fällt zu Boden. An der Luft getrocknet besteht er aus $FeCy^3 + 3\dot{H}$. Bei 230° wird er blau, indem er Cyan entwickelt.

$FeCy^3 + 3\dot{H}$.

Die Doppelcyanverbindungen sind sehr beständig.

406. Wie diese Verbindungen anzusehen sind, habe ich schon früher angeführt. Dafs die Verbindungen der Cyanmetalle mit einander, von denen viele sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auflösen, schwerer zersetzbar sind, als die blofsen Cyanmetalle, was anfangs auffallend erscheint, ist aber aus dem ähnlichen Verhalten anderer Verbindungen leicht erklärlich. Die Salpetersäure z. B. wird durch viele Substanzen nicht zerlegt, wenn sie an eine Basis, z. B. an Kali, gebunden ist, durch die sie, wenn sie nur durch eine schwache Verwandtschaft, z. B. durch die zum Wasser, gebunden ist, leicht zerlegt wird.

Ammoniak verbindet sich mit Cyansalzen.

407. Das Ammoniak verbindet sich mit dem Cyaneisenzink, $2(2ZnCy + FeCy) + 3NH^3\dot{H} + \dot{H}$, Cyaneisenkupfer, $2(2CuCy + FeCy) + 4NH^3\dot{H}$, und Cyaneisenqueck-

silber. Diese Verbindungen erhält man, wenn man zu einem in Ammoniak aufgelösten Salze des Zinkoxyds, Kupferoxyds oder Quecksilberoxyds Cyaneisenkalium hinzusetzt; sie sind den Verbindungen der Chlormetalle mit Ammoniak analog zusammengesetzt, und wegen ihrer zusammengesetzten Natur zu bemerken.

Schwefelverbindungen des Eisens.

408. Vier Verbindungen des Schwefels und Eisens sind mit Bestimmtheit bekannt, wovon zwei den beiden Oxyden entsprechen.

Halb-Schwefeleisen, Fe^2S.

409. Halb-Schwefeleisen, Fe^2S, erhält man, mit andern Schwefelmetallen verbunden, beim Ausschmelzen von Kupfer und Blei: zuweilen pflegt man auf metallischem Eisen, welches sich bei diesen und ähnlichen Processen bildet, Octaëder zu bemerken, welche aus Schwefel und Eisen bestehen und diese Stufe zu sein scheinen. Man erhält es gleichfalls, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul mit Wasserstoff reducirt, wobei die Hälfte der Schwefelsäure als schweflichte Säure fortgeht.

Einfach-Schwefeleisen, FeS.

410. Einfach-Schwefeleisen erhält man, wenn man dünnes Eisenblech und Schwefel erhitzt; das Eisen bedeckt sich mit einer metallisch-glänzenden, krystallinischen, gelblichen Rinde, welche beim Biegen des Blechs abspringt. Steigert man die Temperatur höher, so löst sich das inwendig befindliche Eisen im Schwefeleisen auf; war Schwefel im Ueberschusse vorhanden, so verbindet er sich mit dem Schwefeleisen. Wird das Einfach-Schwefeleisen mit Schwefelsäure übergossen, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches vollständig von einer Kalilösung aufgenommen wird, also kein Wasserstoffgas enthält, und Schwefel scheidet sich nicht aus; in der Auflösung ist schwefelsaures Eisenoxydul. Es entspricht dieses Schwefeleisen also genau dem Oxydul. Setzt man zu einem Eisenoxydulsalze Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so fällt diese Verbindung so intensiv dunkelgrün gefärbt nieder, daſs sie schwarz aussieht. Sie löst sich etwas in reinem Wasser auf,

welches dadurch grün gefärbt erscheint; an der Luft oxydirt sie sich rasch, Eisenoxyd bildet sich, Schwefel scheidet sich aus und nur ein kleiner Antheil Schwefel oxydirt sich zu Schwefelsäure.

Anderthalb-Schwefeleisen Fe^2S^3.

411. Anderthalb-Schwefeleisen erhält man, wenn man Eisenoxyd bei einer Temperatur von 100° durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; der Luft ausgesetzt, oxydirt es sich rasch, im luftleeren Raum getrocknet, hat es eine gelbe Farbe ohne Glanz. Auf den Magnet wirkt es nicht und mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, giebt es schwefelsaures Eisenoxydul, Zweifach-Schwefeleisen und Schwefelwasserstoff.

Zweifach-Schwefeleisen, Schwefelkies, FeS^2.

412. Zweifach-Schwefeleisen. Wenn man Einfach-Schwefeleisen mit der halben Gewichtsmenge Schwefel erhitzt, bis der überschüssige Schwefel überdestillirt ist, ohne dafs die Temperatur bis zur Glühhitze steigt, so erhält man Zweifach-Schwefeleisen als ein gelbes Pulver; in kleinen gelben Krystallen erhält man es, wenn man ein inniges Gemenge von Eisenoxyd, Schwefel und Salmiak etwas über die Temperatur, bei welcher sich Salmiak verflüchtigt, erhitzt und das leichtere Pulver abschlämmt.

Vorkommen des Schwefelkieses.

Diese Verbindung kommt in der Natur vor und ist unter dem Namen *Schwefelkies* oder *Eisenkies* bekannt; sie ist sehr verbreitet und für die Geschichte der Erdoberfläche und Gewinnung verschiedener Metalle von besonderem Interesse, ich werde daher an mehreren Stellen weitläufig darauf zurückkommen. Sie kommt in einigen Gegenden im Urgebirge so verbreitet vor, dafs sie als wesentlicher Bestandtheil desselben angesehen werden kann. Sie ist ein wichtiger Bestandtheil der metallführenden Gangformation, und kommt, wie ich schon angeführt habe, als secundäre Bildung in den Steinkohlen, Braunkohlen und im Torf vor. Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie nicht; werden diese Säuren aber im concentrirten Zustande mit dem Pulver derselben erwärmt, so entwickelt sich Schwefel-

wasserstoff und Schwefel scheidet sich aus. Man findet sie in zwei Formen krystallisirt, eine Erscheinung, welche ich weitläufig beim Schwefel angeführt habe; die seltnere Form hat man *Wasserkies* genannt. Dieser kommt sehr häufig stark zerklüftet vor, was vielleicht davon herrührt, dass diese zweite Form in die andere übergegangen ist oder überzugehen strebt, und verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff der Luft zu Eisenvitriol. In den Braunkoklen- und Steinkohlenlagern kommt dieses Schwefeleisen manchmal in sehr fein vertheiltem Zustande vor und verbindet sich so rasch mit dem Sauerstoff der Luft, dafs es sich entzündet und die Braun- und Steinkohlen dadurch in Brand gerathen. (s. oben §. 205.)

Wasserkies.

Geglühter Schwefelkies, Magnetkies

413. Wenn man das Zweifach-Schwefeleisen glüht, so bleibt eine Verbindung zurück, welche auf 100 Th. Eisen 68 Th. Schwefel enthält; mit verdünnter Schwefelsäure übergossen, giebt sie Schwefelwasserstoff, schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefel. Diese Verbindung kommt in der Natur vor und ist unter dem Namen *Magnetkies* bekannt; sie bildet sich stets, wenn man Eisen mit überschüssigem Schwefel stark erhitzt. Dieser Körper ist sehr wahrscheinlich eine bestimmte Verbindung aus Zweifach-Schwefeleisen und Einfach-Schwefeleisen (FeS^2+6FeS), und kein mechanisches Gemenge von beiden Schwefelungsstufen.

Verhalten des Schwefels zum Eisen, wenn man sie zusammen glüht,

414. Bei der Darstellung des Schwefeleisens für die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs erhält man diese Verbindung (Magnetkies). Am besten stellt man sie dar, wenn man 100 Th. Eisendrehspäne oder Eisenfeilspäne mit 70 Th. Schwefel mengt und in einen glühenden Tiegel einträgt. Die Verbindung geschieht unter Entwickelung einer so hohen Temperatur, dafs eine starke Zusammensinterung der Masse Statt findet. Auch kann man sie vortheilhaft darstellen, wenn man eine Eisenstange bis zur starken Rothglühhitze erhitzt und in einen Tiegel mit schmelzendem Schwefel taucht; das gebildete Schwefeleisen fliefst alsdann von der Eisenstange in den Tiegel

hinunter. Man wiederholt diese Operation mehrere Male. Will man recht langsam Schwefelwasserstoff entwickeln, so ist es zweckmäſsig, das so gebildete Schwefeleisen im Gebläseofen zu schmelzen; beim Erkalten erhält man eine schön krystallisirte tombackbraune Masse, welche durch aus die Eigenschaften des natürlichen Magnetkieses besitzt.

wenn man beide kalt mit einander mengt.

415. Schwefel und Eisen wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur auf einander, wenn Wasser gegenwärtig ist. Mengt man 1 Pfund Eisenfeile und $\frac{1}{2}$ Pfund Schwefel mit einander und setzt so viel Wasser hinzu, daſs die Masse teigartig wird, so wird sie nach und nach so warm, daſs sie sich entzündet. Hat die Luft keinen Zutritt, so bildet sich Schwefeleisen und auf Kosten des Wassers schwefelsaures Eisenoxydul; hat die Luft Zutritt, so wird das Schwefeleisen dadurch auch noch oxydirt. Das Schwefeleisen, welches in der Natur vorkommt, erhitzt sich nicht mit Wasser und zersetzt es nicht; auch führt keine Erscheinung, welche man in der Natur beobachtet, darauf, daſs je eine solche Zersetzung irgendwo Statt gefunden, so daſs man diese Zersetzung nicht anführen kann, um die Erscheinungen, bei welchen eine erhöhte Temperatur eine Rolle spielt, z. B. bei vulkanischen, zu erklären.

Phosphoreisen.

416. Phosphoreisen. Erhitzt man 4 Th. phosphorsaures Eisenoxydul, mit 1 Th. Kohlenpulver gemengt, in einem Kohlentiegel im Gebläseofen, so erhält man eine geschmolzene Verbindung, Fe^2P, welche wie Eisen aussieht, sehr spröde ist, vor dem Löthrohre schmilzt, durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nicht verändert, aber durch Salpetersäure oxydirt wird und 23 p. C. Phosphor enthält. Setzt man dem stärksten Feuer des Gebläseofens ein Gemenge von 4 Th. Eisenfeile, 5 Th. gebrannter Knochen, $2\frac{1}{2}$ Th. Sand und 1 Th. Kohle aus, so bildet sich kieselsaure Kalkerde und ein Phosphoreisen, welches man zuweilen krystallisirt erhält.

Phosphorei-

Phosphoreisen löst sich in jedem Verhältniſs im

sen löst sich im Eisen auf.

Eisen auf, Roheisen wird dadurch leichter schmelzbar, und Stabeisen wird dadurch kaltbrüchig. Es läſst sich nämlich ein solches Eisen bei erhöhter Temperatur ausschmieden, bei der gewöhnlichen zerspringt es dagegen unter dem Hammer oder bekommt, gebogen, leicht Bruchstellen. Oxydirt man ein solches Eisen und sättigt die überschüssige Säure ab, so schlägt sich, wenn man die Flüssigkeit eine Zeit lang der Luft ausgesetzt hat, eine weiſse Verbindung zu Boden, welche phosphorsaures Eisenoxyd ist. Mit Kohle reducirt, giebt sie Phosphor eisen; oxydirt man dieses wieder, so erhält man wieder phosphorsaures Eisenoxyd. Man hat eine Zeit lang dieses Phosphoreisen für ein besonderes Metall gehalten und *Siderum* genannt.

Kohleneisen, FeC^2.

417. Kohleneisen. Wahrscheinlich bilden sich, wenn man Eisenverbindungen, welche Kohlenstoff enthalten, erhitzt, verschiedene Verbindungen von Kohle und Eisen, z. B. wenn man Eisensalze, welche vegetabilische Säuren enthalten, glüht; mit Sicherheit kennt man jedoch nur eine bestimmte Verbindung, welche sich auf diese Weise bildet. Erhitzt man nämlich die Verbindung von Cyanwasserstoff-Ammoniak und Eisencyanür, so geht zuerst Wasser, dann Cyanwasserstoff-Ammoniak und zuletzt Stickstoff fort, indem der Kohlenstoff des Eisencyanürs beim Eisen zurückbleibt; wird die Hitze verstärkt, so verglimmt die Masse auf ähnliche Weise, wie beim Eisenoxyd und andern Körpern dieses der Fall ist, wenn sich eine innigere Verbindung bildet. Diese Verbindung ist ein schwarzes Pulver, das sich leicht an der Luft entzündet und Eisenoxyd bildet, welches eben so viel wiegt, wie das angewandte Kohleneisen; es besteht demnach aus 1 Atom Eisen und 2 Atomen Kohle (FeC^2).

Das Eisencyanür wird in seinen andern Verbindungen mit den Cyanverbindungen der Metalle der Alkalien und alkalischen Erdarten auf gleiche Weise zersetzt; aus der Ammoniakverbindung erhält man dieses Kohlenstoffeisen jedoch am leichtesten.

418. **Weifses krystallisirtes Kohleneisen.** Diese Verbindung, welche 5,3 p. C. Kohle enthält, also aus 4 Atomen Eisen und 1 Atom Kohle besteht, erhält man in reinem Zustande nur durch rasches Erkalten der Verbindung. Wenn nämlich diese Verbindung schmilzt und langsam erkaltet, so zersetzt sie sich und der Kohlenstoff sondert sich als Graphit aus; erkaltet sie dagegen rasch, so erhält man die chemische Verbindung unzersetzt. Denn die Kraft, wodurch sich die Kohlentheile zu Graphit vereinigen, also krystallisiren, kann beim raschen Erkalten nicht wirksam werden, weil es einer gewissen Zeit bedarf, damit sich die Kohlentheile an einander legen können, da in der flüssigen Masse die Eisentheile neben den Kohlentheilen liegen und die einzelnen Kohlentheile durch Eisentheile von einander getrennt sind. Die chemische Verbindung löst sich in kochender Chlorwasserstoffsäure ohne Rückstand auf, indem der Kohlenstoff des Eisens sich mit einem Antheil des Wasserstoffs des zersetzten Wassers zu einer eigenthümlich übelriechenden, flüchtigen Verbindung vereinigt, welche von Schwefelsäure aufgelöst wird und durch einen Zusatz von Wasser als dickflüssiges Oel sich daraus abscheidet; der Zusammensetzung und den Eigenschaften nach ist dieser Kohlenwasserstoff dem Steinöl sehr ähnlich, jedoch noch nicht hinreichend untersucht. Ist dagegen auch eine Spur Graphit im Eisen vorhanden, so bleibt dieser ungelöst zurück.

Krystallisirtes Kohleneisen Fe^4C, Spiegeleisen, durch rasches Erkalten der flüssigen Verbindung gebildet;

Beim langsamen Erkalten dieser Verbindung bemerkt man, wie vor dem Festwerden schon Graphit auf der flüssigen Oberfläche sich absondert, und beim Auflösen des Eisens sondert sich der Graphit in grofsen Blättchen aus. Das Eisen, was alsdann mit dem Graphit gemengt ist, besteht wahrscheinlich aus reinem Eisen mit sehr wenig von der Kohlenverbindung innig gemengt.

langsam erkaltet, scheidet sich die Kohle aus;

419. Diese Kohlenverbindung ist viel beständiger, wenn das Eisen Kohlenmangan, Phosphor- oder Schwefeleisen enthält. Bei der Darstellung des Eisens aus dem

wird durch Kohlenmangan, Phosphor- und

Schwefeleisen beständiger; Krystallform desselben; Spatheisenstein erhält man sie als sogenanntes *Spiegeleisen*, mit Kohlenmangan verbunden, in schönen grofsen Krystallen, in Prismen nämlich, deren Seitenflächen sich unter 120° neigen. Erhält man es bei der Darstellung aus Eisenerzen, welche Schwefel- oder Phosphorverbindungen enthalten, so ist es ein Beweis, dafs diese Substanzen, welche dem Eisen für den Gebrauch schädliche Eigenschaften mittheilen, beigemengt sind, indem durch sie die Kohlenverbindung beständiger wird. Dafs eine Verbindung durch Anwesenheit von andern beständiger wird, habe ich schon früher angeführt (s. oben §. 406).

In dem Eisen, welches man beim Einschmelzen des grauen Roheisens in dem Frischheerde erhält, ist diese Verbindung zuweilen, und in dem, welches man beim Niederschmelzen des Roheisens in dem Feinheerde erhält, ist sie gewöhnlich als krystallinische Masse eingemengt.

es löst Eisen in jedem Verhältniss auf. 420. Das Eisen löst sich in jedem Verhältnifs in diesem Kohleneisen auf. Je mehr die Menge des reinen Eisens zunimmt, um so schwieriger ist die Ausscheidung der Kohle als Graphit überhaupt, und besonders in krystallinischen Blättchen, obgleich das Ausscheiden der Kohle oder einer Verbindung von Eisen mit viel Kohle beim sehr langsamen Erkalten stets Statt findet.

Halbirtes Roheisen. 421. Wirft man in flüssiges Roheisen, das graues Roheisen geben würde, oxydirtes Eisen, so dafs es einzelnen Theilen etwas Kohle entzieht, so kann man ein solches Verhältnifs treffen, dafs diese Theile weifses Kohleneisen geben, während die übrige Masse graues giebt. Läfst man ein solches flüssiges Eisen, in welchem das weifse Eisen mit dem andern wie Oel mit Wasser beim Schütteln oder wie ein Theil einer erstarrenden Flüssigkeit oft in Krystallen mit dem übrigen noch flüssigen Theil gemengt ist, in die Formen fliefsen, so erhält man das sogenannte halbirte Roheisen, welches aus einem Gemenge von weissem und grauem Roheisen besteht, und die Härte des weifsen mit der Zähigkeit des grauen Roheisens vereinigt.

422. Das weifse Roheisen hat ein spec. Gew. von 7,6, während das graue Roheisen, welches eben so viel Kohle und Eisen, als das weifse enthält, aber nur ein mechanisches Gemenge beider ist, ein spec. Gew. von 7,1 hat. Das weifse Roheisen ist spröde und so hart, dafs es von der härtesten Feile nicht angegriffen wird. Von dem weifsen Roheisen findet ein allmäliger Uebergang bis zum chemisch reinen Eisen Statt, indem das reine Eisen und das Kohleneisen, so wie das reine Eisen und das Schwefeleisen, in jedem Verhältnifs einander auflösen. Erkaltet eine Auflösung von reinem Eisen und Kohleneisen, welche einen Ueberschufs von Kohleneisen enthält, rasch, so sieht die Masse nicht mehr krystallinisch aus, nähert sich aber an Härte und Sprödigkeit der krystallinischen Verbindung. Sind in der Flüssigkeit gleiche Theile vorhanden, so ist beim raschen Erkalten die Masse als das innigste Gemenge von reinem Eisen und weifsem harten Roheisen anzusehen. Geschieht die Erkaltung langsam, so ist es reines Eisen, innig gemengt mit einem weichen Kohleneisen. Dieses Gemenge hinterläfst, in Salzsäure aufgelöst, keinen Graphit; es löst sich, wenn man es mit kalter verdünnter Salzsäure längere Zeit stehen läfst, das reine Eisen auf, und das weiche Kohleneisen bleibt zurück, und zwar gewöhnlich krystallinisch; dieses löst sich in kochender Salzsäure leicht auf, indem sich fast alle Kohle zu einer flüchtigen Verbindung mit dem Wasserstoff vereinigt und nur ein geringer Antheil Kohle sich ausscheidet. Auf diese Erscheinungen werde ich späterhin weitläufig zurückkommen.

Eigenschaften des Kohleneisens.

Weifses Roheisen u. Stabeisen lösen sich in einander auf.

Das gewöhnliche Stabeisen ist, was den Kohlegehalt anbetrifft, wenn es sehr langsam erkaltet, ein inniges Gemenge von sehr wenig Kohleneisen mit reinem Eisen; rasch erkaltet, von sehr wenig weissem Roheisen mit Eisen.

423. Bei diesen Gemengen geschieht jedoch die Erkaltung nie so langsam, dafs bei dem reinen Eisen nicht noch stets etwas von der bestimmten Kohlenverbindung zurückbliebe, so dafs man diesem Gemenge nie ganz die Zähigkeit des reinen Eisens geben kann, obgleich man im Stande

Adouciren des Roheisens.

ist, gegossenen Messern, Scheeren und Nägeln, welche bei rascher Erkaltung glashart erhalten werden, die Sprödigkeit durch sehr langsames Erkalten so zu nehmen, dafs sie zu den gewöhnlichen Zwecken brauchbar werden, indem man sie nämlich vor dem Zutritt der Luft geschützt, z. B. mit irgend einem pulverförmigen Körper, welcher chemisch nicht darauf wirkt, umgiebt, längere Zeit stark erhitzt und dann sehr langsam erkalten läfst.

Je nachdem das Eisen also mit mehr oder weniger Kohle verbunden ist, erhält man, wenn man die glühende Masse rasch erkalten läfst, weifses Roheisen, gehärteten Stahl, hartes Stabeisen, oder, wenn man sie langsam erkalten läfst, graues Roheisen, weichen Stahl und weiches Stabeisen.

Kieseleisen.

424. Eine Verbindung von Kiesel und Eisen erhält man, wenn man Eisenfeile, Kieselsäure und Kohle zusammenschmilzt; man kann auf diese Weise eine Verbindung erhalten, welche 9 p. C. Kiesel enthält und sehr weich und dehnbar ist. Wenn die Erze viel Kieselsäure enthalten und man nur wenig Kalk zugesetzt hat, und wenn eine hohe Temperatur im Hohofen Statt findet, so erhält man ein Roheisen, welches gewöhnlich 1 p. C., zuweilen jedoch bis 4 p. C. Kiesel enthält.

Die Eisenerze.

425. Nur die Sauerstoffverbindungen des Eisens können zur Darstellung desselben angewandt werden, da der Schwefelkies, welcher sehr verbreitet ist, zu kostbare Operationen erfordern würde, um Eisen daraus zu gewinnen, und dieses würde auch durchaus unbrauchbar sein. Die Darstellung des Eisens hängt aufserdem sehr von den ökonomischen Verhältnissen ab, da der Preis des anzuwendenden Brennmaterials eben so wichtig ist, als der des Eisensteins. Die wichtigsten Eisenerze, welche verschmolzen werden, sind folgende:

Magneteisenstein.

426. 1) Magneteisenstein. Diese Verbindung, deren Zusammensetzung ich schon erwähnt habe (s. oben §. 354.), kommt im Urgebirge vor, insbe-

sondere in Schweden; das berühmte schwedische Eisen, vorzüglich das von Danemora, wird daraus dargestellt. Im Gneus kommt der Magneteisenstein in Lagern vor, die mit der Schichtung des Gneuses parallel sind, so daſs er eine mit dem Gneus gleichzeitige Bildung ist. Zuweilen kommt er in groſsen vom Urgebirge umgebenen Massen vor, gemengt mit andern Mineralien, welche, wenn sie schwerer zerstörbar sind, als das Urgebirge, aus demselben als Berge hervorragen wie der Taberg im südlichen Schweden.

Rotheisenstein, Eisenglanz.

427. 2) Rotheisenstein, Eisenglanz. Wenn das Eisenoxyd in Krystallen oder überhaupt mit Metallglanz vorkommt, so pflegen die Mineralogen es *Eisenglanz* zu nennen; in derben Massen ist es unter dem Namen *Rotheisenstein* bekannt. Der Rotheisenstein kommt in Lagern und Gängen vor. Die Lager desselben enthalten zuweilen Versteinerungen und haben dieselbe Richtung wie die Gebirgslager, zu deren Formation sie gehören. In den Gängen kommt er manchmal fast ganz rein, zuweilen mit dem Quarz und kohlensauren Kalk der Gangformation, zuweilen auch mit Schwerspath gemengt, vor. Diese Gänge haben bisweilen zu secundären Bildungen Veranlassung gegeben; es haben die Fluthen den Gang zerstört und ihn oft gleich in der Nähe desselben in Lagern wieder abgesetzt, wie ein Fluſs etwa von der einen Seite etwas vom Ufer wegreiſst, und es an der andern wieder absetzt. Diese Lager enthalten noch Bestandtheile, welche im Wasser aufgelöst waren, z. B. kohlensaure Kalkerde, wenn zu derselben Zeit eine Kalkformation sich bildete, oder Kieselsäure, wenn eine kieselichte Bildung Statt fand, wie dieses z. B. am Büchenberge auf dem Harz der Fall gewesen ist. Während der Gang Eisenglanz und Magneteisenstein in krystallinischen Massen und Schwerspath enthält, enthält das Lager Versteinerungen und das Eisenoxyd in einem solchen Zustande, wie man es aus einer Flüssigkeit, worin es suspendirt war, erhält, folglich auch frei von Schwerspath und andern Minera-

Der Rotheisenstein auf Lagern und Gängen,

lien dieser Art, von denen man es auch im Kleinen durch Schlämmen trennen kann. Da der Rotheisenstein sich fast so leicht aufschlämmt, wie der Thon, so kommt er in vielen Formationen wieder vor, z. B. im Rothliegenden, im bunten Sandstein, im Keuper, in den rothen Thonen u. s. w.; überhaupt ist die Substanz, welche die Gebirgsformationen roth färbt, der Rotheisenstein. Ich werde bei der Auseinandersetzung der Veränderungen, welche die Erdoberfläche erlitten hat, auf den Rotheisenstein weitläufiger zurückkommen. Der gröfste Theil des Eisens, welches man auf dem Harz, im Nassauischen, in Sachsen und mehreren andern Ländern gewinnt, wird aus diesem Erze ausgeschmolzen.

er ist der rothfärbende Bestandtheil der Gebirge.

Spatheisenstein

428. 3) Spatheisenstein. Der Spatheisenstein besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Eisenoxydul; er enthält aufserdem stets gröfsere oder geringere Mengen von kohlensaurem Manganoxydul, dessen Gehalt in reinen Krystallen selten bis zu 20 p. C., zuweilen jedoch bis auf 40 p. C. steigen kann. Der Spatheisenstein ist ein Hauptbestandtheil der grofsen metallführenden Gangformation; er kommt häufig, wie auch der Manganspath (kohlensaures Manganoxydul), mit den übrigen Erzen derselben vor; zuweilen aber besteht die Gangausfüllung nur aus Spatheisenstein. Sehr häufig findet er sich in den höheren Theilen der Gänge vor, während tiefer unten die übrigen Erze vorkommen. Für die Gewinnung des Rohstahls im Siegenschen und in Steiermark ist dieses Erz von grofser Wichtigkeit. Der Spatheisenstein wird durch Wasser, welches von der Oberfläche der Erde in die Gänge eindringt und welches Sauerstoff und Kohlensäure aufgelöst enthält, in Eisenoxydhydrat umgeändert, indem ein Theil des kohlensauren Eisenoxyduls und fast alles kohlensaure Manganoxydul aufgelöst werden und beide an andern Stellen sich als kohlensaure Salze oder als Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat wieder absetzen. Auf einigen Gängen arbeitet man noch im Brauneisenstein, ohne den Spatheisenstein

auf Gängen;

wird in Brauneisenstein zersetzt.

erreicht zu haben; in andern ist man bis auf die Grenze gekommen, so dafs man recht deutlich sieht, dafs, wenn irgendwo durch eine Spalte Wasser von oben hat eindringen können, die Umänderung in Brauneisenstein erfolgt ist, während an andern Stellen der Spatheisenstein unverändert geblieben ist. In den meisten Gängen jedoch, in welche kein oder wenig Wasser eindringen konnte, wird nur im Spatheisenstein gearbeitet.

429. 4) Thoneisenstein. Der Thoneisenstein ist im reinsten Zustande kohlensaures Eisenoxydul, welches man häufig krystallisirt darin antrifft; gewöhnlich ist es mit Thon innig gemengt, und ein Theil desselben ist in Eisenoxydhydrat zersetzt. Er kommt vorzugsweise in den Thonlagern vor, welche mit den Steinkohlenlagern wechseln, und zwar dann gewöhnlich in einzelnen sphäroïdischen Stücken (Nieren), die neben einander liegen und von verschiedener Gröfse sind. Aus diesem Erze wird die gröfste Menge des Eisens überhaupt und besonders in England gewonnen. In England ist man bei der Eisengewinnung dadurch sehr begünstigt, dafs das Brennmaterial und das Erz zusammen vorkommen. Wie sich in den Braunkohlenlagern kohlensaures Eisenoxydul gebildet hat, habe ich schon angeführt (s. oben §. 203). In den Steinkohlenlagern kann diese Bildung auf ähnliche Weise oft Statt gefunden haben, unstreitig häufiger noch dadurch, dafs kohlensaures Eisenoxydul in kohlensaurem Wasser aufgelöst war; auch wird es noch gelingen, andere Arten, auf welche der Thoneisenstein sich bilden kann, aufzufinden, wodurch mehrere besondere Erscheinungen zu erklären sind. Auf jeden Fall ist der Thoneisenstein eine secundäre Bildung, d. h. durch Zersetzung von Mineralien, welche auf Gängen oder in älteren Gebirgen vorkommen, oder durch Auflösung derselben vermittelst Kohlensäure entstanden.

Thoneisenstein

auf Lagern

liefert das meiste Eisen.

430. 5) Brauneisenstein. Das Eisenoxydhydrat, unter dem Trivial-Namen *Brauneisenstein* bekannt, ist

Brauneisenstein

fast stets durch Zersetzung des kohlensauren Eisenoxyduls enstanden. Findet es sich noch an der Stelle, wo es sich gebildet hat, so ist es mit denselben Substanzen gemengt, womit der Spatheisenstein, Thoneisenstein u. s. w. gemengt war. Ist es von dieser Stelle fortgeschlämmt worden, so enthält es die Bestandtheile, welche im Wasser, aus dem es sich absetzte, aufgelöst oder suspendirt waren und sich zugleich mit abgesetzt haben, nämlich Kieselsäure, kohlensaure Kalkerde, kohlensaures Eisenoxydul, Thon u. s. w. In der braunen Farbe dieses Minerals ist das Gelbe so vorherrschend, dafs es zerrieben ein gelbes Pulver giebt; wenn es in der Natur in so fein vertheiltem Zustande vorkommt, welches insbesondere Statt findet, wenn es mit fremden farblosen Substanzen innig gemengt ist, wird es *Gelbeisenstein* genannt.

ist zersetztes kohlensaures Eisenoxydul.

Gelbeisenstein.

431. 6) Bohnerz. In der Juraformation kommt regelmäfsig mit den übrigen Lagern derselben ein Eisenerz in kleinen Körnern vor, indem sich auf ganz ähnliche Weise wie bei dem in der Juraformation gleichfalls sehr häufig vorkommenden sogenannten Roggenstein um einen Kern die Eisenverbindung herumgelegt hat. Dieses Eisenerz besteht aus Kieselsäure, Eisenoxydul und Wasser; es wird durch Säuren unter Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt, ist also offenbar eine chemische Verbindung, und den Verhältnissen nach nähert es sich der Zusammensetzung eines Silicats ($\dot{Fe}^3\dddot{Si}$). Es ist noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesen, auf welche Weise dieses Erz sich gebildet haben mag; die Bildung scheint so vor sich gegangen zu sein, dafs ein lösliches Eisenoxydulsalz zersetzt worden ist und das Eisenoxydul sich gleich im Ausscheidungsaugenblick mit Kieselsäure vereinigt hat. Von seiner ursprünglichen Lagerstätte ist dieses Erz häufig durch Fluthen fortgeschlämmt und in Spalten, Höhlungen und an Stellen, wo das bewegte Wasser ruhiger flofs oder stagnirte, wieder abgesetzt worden; so findet man es in der jüngeren Bildung

Bohnerz auf primärer Lagerstätte ist kieselsaures Eisenoxydul,

auf secundärer Lagerstätte ist es meistens

besonders im südwestlichen Deutschland und in Frankreich, wo man viel Eisen daraus gewinnt. Das Erz auf secundärer Lagerstätte ist gewöhnlich zersetzt, indem sich Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydirt und Eisenoxydhydrat sich gebildet hat.

Eisenoxydhydrat.

432. 7) **Raseneisenstein, Wiesenerz.** Gleich unter dem Rasen der Wiesen, in Torfmooren, findet man in der norddeutschen Ebene, in Schweden und in den benachbarten Gegenden, in welchen die grofse Geschiebeformation vorkommt, ein an Eisen ziemlich reiches Erz, welches aber durch seinen Gehalt an Phosphorsäure, wovon es zuweilen bis 6 p. C. und darüber enthält und wodurch das Eisen phosphorhaltig wird, ein Eisen von eingeschränktem Verbrauch giebt. Dieses Eisenerz besteht aus Eisenoxydhydrat, phosphorsaurem Eisenoxyd, zersetzten vegetabilischen Substanzen und beigemengtem Thon, Sand u. s. w. Es bildet sich noch fortdauernd, indem in Sümpfe Wasser, welches kohlensaures Eisenoxydul aufgelöst enthält, hineinfliefst und darin stehen bleibt; dieses zersetzt sich theils zu Eisenoxydhydrat, theils zu phosphorsaurem Eisenoxyd, indem das zuströmende Wasser phosphorsaure Salze, die es aus dem Boden oder aus dem Rückstand zersetzter vegetabilischen Substanzen aufgelöst hat, enthält. Das kohlensaure Eisenoxydul wird von dem Wasser, welches in den Boden eindringt und Kohlensäure enthält, wahrscheinlich aus dem Thoneisenstein der Geschiebeformation aufgelöst. Diese Geschiebe kommen nämlich nicht allein einzeln vor, wie man sie gewöhnlich beobachtet, sondern sie bilden auch eigene zusammenhängende Lager von der Dicke von 4, 5 bis 6 Fufs und darüber. Unterhalb dieses Lagers findet sich feiner und grobkörniger Sand, welcher keine Geschiebe enthält, oberhalb ein Sand mit kleinen Geschieben und die Dammerde. Unter diesen Geschieben findet sich als häufiger Begleiter, z. B auf dem Kreuzberge bei Berlin, der Thoneisenstein, dessen fortdauernde Auflösung und Zersetzung man auch dort beobachten kann.

Wiesenerz

besteht aus Eisenoxydhydrat und phosphorsaurem Eisenoxyd;

es bildet sich noch fortdauernd.

Aufserdem bemerkt man sehr häufig, wie Wurzeln, welche in einen rothgefärbten Sand eingedrungen sind, diesen, indem sie sich zersetzen, nach und nach entfärben, und wie das Wasser, welches aus diesem Sande herausquillt, Eisenerz absetzt, so dafs durch die Zersetzungsprodukte der Wurzeln das Eisenoxyd in Eisenoxydul umgeändert worden ist, und dieses sich mit Kohlensäure verbunden hat. In der Mark, der Lausitz und in Schweden wird aus diesen Erzen viel Eisen gewonnen.

Aus den übrigen eisenhaltigen Mineralien gewinnt man zu wenig Eisen, als dafs ich sie hier erwähnen dürfte.

Die Aufbereitung der Erze ist zu kostbar.

433. Beimengungen, wenn sie in gröbern Stücken vorkommen, kann man durch Aussuchen, erdige Theile durch Waschen vom Eisenerz trennen. Durch besondere Aufbereitung die Eisenerze zu reinigen, wie dies bei den Erzen anderer Metalle, z. B. bei dem des Silbers, Bleies u. a. geschieht, ist in den meisten Fällen unausführbar und stets zu kostbar.

Das Rösten ist in vielen Fällen nöthig.

434. Enthalten die Erze Wasser oder Kohlensäure, so röstet man sie, damit man beim Schmelzprocefs das Wasser und die Kohlensäure nicht mehr auszutreiben hat, wodurch man Wärme verlieren würde; enthalten dieselben Schwefelkies, so werden sie geröstet, damit dieser sich oxydirt, und gewöhnlich werden sie alsdann noch der freien Luft ausgesetzt, damit der geröstete Schwefelkies noch vollständiger zersetzt wird. Für das Rösten macht man in freier Luft eine Unterlage von Reisern, legt darauf eine Schicht Erz, dann eine Schicht Reiser, und Tannenzapfen, wenn man diese haben kann, dann wieder eine Schicht Erz, und darauf wieder eine Schicht Reiser und Tannenzapfen, und legt auf diese Weise sechs Schichten oder mehrere von Brennmaterial und Erz über einander; die unterste Schicht zündet man an, wodurch sich das Feuer im Haufen langsam verbreitet. In andern Gegenden wendet man statt Holz Steinkohlen an.

Es geschieht im Freien oder

Man kann auch die Röstung in einem mit drei oder vier Mauern umgebenen Raume (Stadeln) vornehmen, um die Wärme zusammen zu halten, oder in einem Ofen, in welchen man schichtweise Brennmaterial und Erz einträgt, indem man unten das geröstete Erz herauszieht; am zweckmäfsigsten sind jedoch, wenn die Natur des Erzes es gestattet, Oefen von ähnlicher Construction, wie die Kalköfen (s. oben § 140.), bei denen man jedoch ein Brennmaterial anwenden mufs, welches mit Flamme brennt: Holz, Torf oder Steinkohle. Durch das Rösten wird übrigens auch der Zusammenhang der Erzmassen vermindert, und es lassen sich daher fremde Beimengungen, wenn das Erz nach dem Rösten gepocht oder zerschlagen wird, besser davon abscheiden, als vor dem Rösten. Sorgfältig hat man beim Rösten darauf zu sehen, dafs das Erz nicht schmilzt, wodurch späterhin die Reduction erschwert wird. Bei vielen Erzen ist das Rösten unnütz und wird daher häufig unterlassen.

in Stadeln

oder

in Oefen.

435. Bei der Gewinnung des Eisens im Grofsen kommen fast dieselben Erscheinungen vor, wie bei der Darstellung des Eisens im Kleinen, bei der Eisenprobe nämlich, welche man zur Bestimmung des Eisengehalts und der beim Ausschmelzen im Grofsen nöthigen Zusätze vornimmt. Das oxydirte Eisen wird nämlich schon bei einer nicht sehr hohen Temperatur, bei ungefähr 350°, sowohl von Kohlenoxydgas als von Wasserstoffgas zu reinem Eisen reducirt; da das Eisenoxyd aber in den Erzen mit Kieselsäure und andern Substanzen gemengt vorkommt, welche bei der Temperatur, die man anwenden kann, nicht schmelzen, so mufs man kieselsaure Verbindungen zu bilden und Eisen mit der Kohle zu einer leicht schmelzbaren Verbindung zu vereinigen suchen.

Das Probiren der Eisenerze.

436. Für diesen Zweck bestimmt man zuerst ungefähr die Zusammensetzung des Erzes, wägt eine sehr fein geriebene Portion ab, erhitzt sie beim Zutritt der Luft

Vorläufige Untersuchung.

und bestimmt den Gewichtsverlust: Kohlensäure und Wasser entweichen und das Eisen bleibt als Oxyd zurück. Mit verdünnter Salpetersäure zieht man alsdann die Kalkerde und Magnesia aus, deren Menge man bestimmt, indem man den Rückstand wägt, welchen man darauf mit concentrirter Salzsäure kocht, die das Eisenoxyd auszieht; was zurückbleibt, wird gewogen, es ist in der Regel Kieselsäure oder Thon. Diese Untersuchung, aus welcher die Zusammensetzung nur ungefähr hervorgeht, da auch der Thon durch Salzsäure etwas zersetzt wird, ist hinreichend, um die nöthigen Zusätze zu bestimmen. An Basen mufs nämlich so viel vorhanden sein, dafs der Sauerstoff der Kieselsäure zum Sauerstoff der Basis sich wie 2 : 1 verhält, oder eine Verbindung, welche weniger Kieselsäure enthält, aber doch nicht so wenig, dafs der Sauerstoff dem der Basis gleich ist. In der Regel enthalten die Erze einen Ueberschufs von Kieselsäure; trifft man aber auf Erze, welche kohlensaure Kalkerde enthalten, so benutzt man Kieselsäure als Zusatz.

Wie man den Eisengehalt

437. Das Erz und die Zusätze werden, nachdem man sie innig gemengt hat, in einem Kohlentiegel allmälig bis zur starken Rothgluth erhitzt; das Eisen sondert sich gewöhnlich in einer, zuweilen in mehreren Kugeln aus, und die kieselsauren Verbindungen bilden ein geschmolzenes Glas, die Schlacke. Man zerklopft die Schlacke, wägt die Eisenkörner und die Schlacke. Wenn man die Substanzen, welche bei der Reduction weggehen, die Kohlensäure nämlich von der Kalkerde, den Sauerstoff vom Eisen, in Rechnung bringt, so mufs das Gewicht dieser Substanzen, das der Schlacke und das des Eisens, sehr nahe dem Gewicht der angewandten Probe sein, und man kann auf diese Weise beurtheilen, ob irgend ein wesentlicher Fehler vorgefallen ist. Durch diese Probe erhält man den Eisengehalt und den Zustand der Schlacke; wenn diese nämlich gut geflossen ist, kann man entscheiden, ob die Zusätze auch für die Gewinnung

und die Güte der Schlacke bestimmt.

des Eisens im Grofsen die richtigen sind, und aus dem Aussehen des Eisens kann man auf die Güte desselben schliefsen. Sieht es, wenn es lange genug erhitzt war, grau aus, so darf man erwarten, dafs das Erz ein brauchbares Eisen giebt; ist es dagegen weifs, so wird man phosphor- oder schwefelhaltiges, also kalt- oder rothbrüchiges Eisen erhalten. Soll nur der Eisengehalt durch die Probe bestimmt werden, so kann man als Zusatz geschmolzenen Borax anwenden, wovon man bei reichen Erzen ungefähr 10 p. C., bei armen 20 bis 30 p. C. nimmt.

Bei diesen Proben erhält man das Eisen als Roheisen, welches 4 p. C. Kohle enthält. Da stets etwas Eisenoxydul in der Schlacke bleibt, so darf man nur einen Theil der Kohle in Rechnung bringen.

438. Die Probe schüttet man in die Höhlung *s* des Kohlentiegels *p*, den man in einen hessischen Tiegel *aa* einsetzt und dann im Gebläse- oder Windofen erhitzt. Ist der Gebläseofen geräumig, so kann man mehrere Proben auf einmal darin schmelzen; der Procefs selbst ist in einer halben Stunde vollendet.



Wie die Reduction erfolgt.

439. Die Reduction des oxydirten Eisens bei diesem Procefs geschieht auf die Weise, dafs die Kohle, welche neben dem oxydirten Eisen liegt, sich mit dem Sauerstoff desselben zu Kohlensäure verbindet. Diese ändert sich im Tiegel, indem sie mit der glühenden Kohle in Berührung kommt und Kohle aufnimmt, in Kohlenoxydgas um; dieses entzieht einer andern Quantität des oxydirten Eisens Sauerstoff, womit es Kohlensäure bildet, die wieder in Kohlenoxydgas umgeändert wird, dieses wirkt wiederum reducirend und so wird nach und nach das oxydirte Eisen reducirt. Gab die Kohle beim Erhitzen noch brennbare Gase, die aufser Kohle und Sauerstoff Wasserstoffgas enthalten, so verbindet auch dieses sich mit dem Sauerstoff des oxydirten Eisens und bildet damit Wasser, das durch die glühende Kohle in Kohlenoxydgas und Wasserstoff zersetzt wird,

welche beide reducirend auf das Eisenoxyd wirken. Die Reduction geschieht bei einer Temperatur, wobei die Schlacke noch nicht schmilzt. Giebt man zu rasch eine zu hohe Temperatur, so verbindet sich die beigemengte Kieselsäure, ehe die Reduction vollständig erfolgt ist, mit einer gröfseren oder geringeren Menge Eisenoxydul zu einer leichtflüfsigen Verbindung, aus welcher, da sie nicht vollständig in unmittelbare Berührung mit der Kohle kommen kann, das Eisen viel schwerer reducirt wird. Derselbe Fall tritt auch ein, wenn man den leicht schmelzbaren Borax anwendet; durch den hohen Grad von Flüssigkeit der Schlacke, welche diese Substanz bildet, wird jedoch die Reduction wieder erleichtert.

Darstellung des Roheisens. Gewinnung des Eisens im Grofsen im Hohofen.

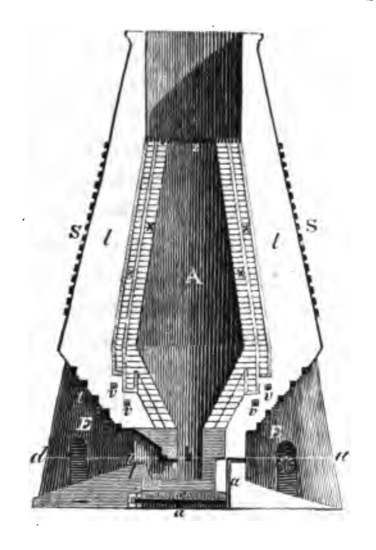
440. In einen Schacht, worunter man einen hohlen Raum versteht, dessen Höhe viel gröfser als die Breite ist, werden schichtweise das Brennmaterial und das Erz mit den Zusätzen eingefüllt. Das Verbrennen des Brennmaterials wird durch ein Gebläse bewirkt. Im untersten Theile des Schachts sammeln sich zwei Schichten an, das flüssige Roheisen und darüber die Schlacke; diese läfst man fortdauernd abfliefsen, das Roheisen aber in der Regel alle 12 Stunden. Erzielung der gröfstmöglichen Menge Eisens von der besten Qualität mit dem geringsten Kostenaufwande, welcher besonders von der Ersparung des Brennmaterials abhängig ist, sind Hauptgesichtspuncte für den Eisenfabrikanten. Ein Ofen, welcher so wenig als möglich Wärme abgiebt, der durch mehrere Jahre hindurch ununterbrochen benutzt werden kann, und ein zweckmäfsiges Gebläse sind daher bei dem Bau besonders zu berücksichtigen. Je nachdem Erze und Brennmaterial verschieden sind, giebt man dem Ofen einen verschiedenen Bau. Im Allgemeinen ist dieser jedoch bei guten Einrichtungen so wenig abweichend, dafs die Beschreibung eines Ofens, in welchem man in Oberschlesien Thon- und Gelbeisenstein mit Coaks schmilzt, hinreicht, um diejenigen Punkte, welche für die allge-

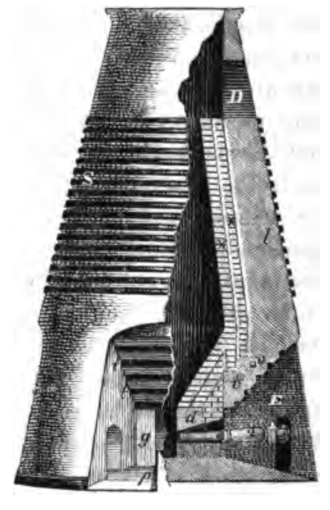
meine Theorie der Darstellung des Eisens von Wichtigkeit sind, richtig auffassen zu können, wenn man sie bei der Besichtigung irgend eines andern Ofens, z. B. eines auf dem Harze, nachliest.

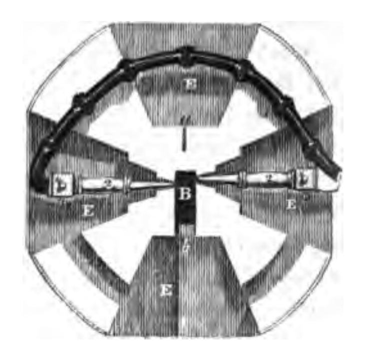
Der Bau des Hohofens.

441. Das Fundament eines solchen Ofens erfordert dieselben Vorrichtungen, wie das eines ähnlichen soliden Gebäudes, es mufs dort, wo der Ofen selbst anfängt, mit Kanälen *a* versehen werden, damit sich nirgend Feuchtigkeit ansammeln kann. Die innere, der stärksten Hitze ausgesetzte Wand des Ofens, der Kernschacht oder das Schachtfutter, wird aus feuerbeständigen Steinen *x*, die äufsere Wand *l*, welche man den Rauhschacht nennt, aus gebrannten oder Werksteinen (Steine, welche in der Natur vorkommen und behauen werden) gebaut; von aufsen hat dieser Theil das Ansehen eines abgestumpften Kegels mit vier grofsen gewölbten Räumen *E* im unteren Theile desselben. Die Decke dieser Gewölbe ist durch gufseiserne Balken *t* unterstützt; der mittlere Theil des Ofens wird aufserhalb durch eiserne Reife *S*, und in der Masse selbst durch eingelegte Anker *v* zusammen-

Der Rauhschacht





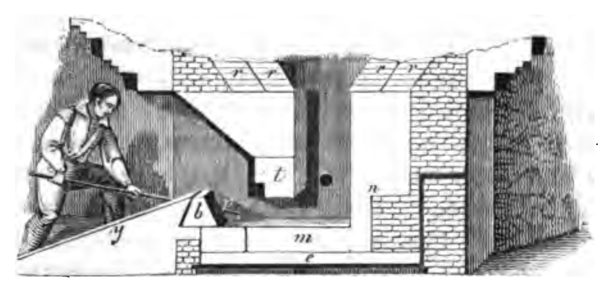
gehalten, damit, wenn er durch die hohe Temperatur Risse bekommt, diese sich nicht erweitern können, wodurch er mit der Zeit unbrauchbar werden würde.

Der Kernschacht. Durch einen gewölbten Gang stehen die gewölbten Räume *E* mit einander in Verbindung. Der Kernschacht, wovon zwei Schichten *xx* von feuerbeständigen Steinen hinreichen, wird ungefähr von einem Drittel der Höhe bis zur obern Oeffnung, wo man das Erz aufgiebt und die man die Gicht nennt, aufgemauert. Der Zwischenraum der beiden Schichten *xx* und der einen *x* Schicht und des Rauhschachts *l* werden mit groben Bruchstücken von schwer schmelzbaren Substanzen ausgefüllt, so dafs der Kernschacht sich frei im Rauhschacht ausdehnen kann, und er davon durch schlechte Wärmeleiter getrennt ist; der Kernschacht ist oben mit einem eisernen Kranze *z* bedeckt. Von der Stelle an, wo der Ofen am weitesten

Die Rast. ist, mauert man aus feuerbeständigen Steinen, nach innen geneigt, die Rast, welche mit dem Kernschacht zwei abgestumpfte Kegel bildet, die mit ihren Grundflächen ein-

Das Gestell. ander berühren. Unterhalb der Rast liegt das Gestell, welches vierkantig ist und dessen Seitenflächen nur sehr wenig geneigt sind. Im Gestell ist der Schmelzprocefs und folglich die stärkste Hitze; es mufs daher aus so wenig und zwar stets aus so feuerbeständigen Steinen als möglich erbaut werden (hat man keine grofsen Werksteine, so verfertigt man das Baumaterial aus einem Ge-

menge von feuerfestem Thon und grobem Quarzsand, Masse.) Auf eine Sandschicht *e* legt man den Bodenstein *m*; erhält der Ofen durch zwei Oeffnungen den Wind, so legt man auf *m* den Rückenstein *n*, und dann an diesen und auf den Bodenstein die Seitensteine *d* (Backensteine) (s. Fig. p. 323). Ein starker eiserner Balken, das Tümpeleisen, wird darauf vorn eingemauert; auf diesen und die Backensteine legt man den Tümpelstein *t*, welchem man vorn ein eisernes Blech giebt, das Tümpelblech. Wenn der Ofen gehörig angewärmt worden ist, legt man zwischen die Backensteine und auf den Bodenstein den

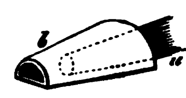


Wallstein *b*, welcher oben und nach der dem Arbeiter zugekehrten Seite mit einer eisernen Platte bedeckt ist; auf dieser liegt an der einen Seite sehr schwach geneigt eine lange Platte *y*. An dem einen Backenstein liegt der Wallstein dicht an, von dem andern ist er durch einen kleinen Zwischenraum getrennt, welcher mit schwerem Gestübe (Gemenge aus Thon und Kohle) ausgefüllt wird. An dieser Seite ist an die eiserne Platte *y* des Wallsteins eine aufrecht stehende lange Platte befestigt, die Schlackenleiste, wodurch die höher liegende Schlackentrift von der tiefer liegenden Fläche für das ausfliefsende Roheisen getrennt ist.

Die obere Fläche des Wallsteins *b* ist entweder ein wenig höher oder eben so hoch, oder bei einer zähen Schlacke etwas niedriger als die untere Fläche des Tümpelblechs; die Oeffnung für die einströmende Luft mufs aber stets um einige Zoll höher liegen als

beide. Die Luft wird durch ein starkes Gebläse in den Ofen getrieben; bei einigen Oefen läfst man durch eine Oeffnung, welche dem Wallstein gegenüber, also hinten, bei andern durch zwei, wie in der Zeichnung (s. p. 324), welche an beiden Seiten, bei noch andern durch drei, welche an beiden Seiten und hinten angebracht werden, die Luft einströmen. In diese Oeffnungen, welche nach dem Gewölbe *E* hin sich trichterförmig erweitern, jedoch so, dafs die untere Fläche eine horizontale Ebene bildet, ist eine Röhre *b* von Gufseisen oder Kupfer, die man die Form nennt, eingemauert; auf der unteren Fläche liegt, 2 bis 3 Zoll von der Mündung der Oeffnung entfernt, das Ende des Zuleitungsrohres des Gebläses, die Düse *u*.

Die Form.



Der Schmelzprocefs.

442. Hat man den Ofen gehörig angewärmt, den Wallstein gelegt, das Gebläse angelassen, so nimmt man zuerst viel Kohle auf wenig Erz, und wenn der Ofen nach und nach eine höhere Temperatur erreicht hat, so steigert man die Quantität des Erzes so lange, als man noch gutes Eisen bei einem guten und regelmäfsigen Niederschmelzen erhält; bei dem so ausgemittelten Verhältnifs der Kohlen zum Erz bleibt man stehen. Durch die Oeffnung *D* des Hohofenkranzes, welche gewöhnlich auf einen Boden führt, worauf die Kohlen und das Erz, mit dem nöthigen Zuschlag gemengt, sich befinden, wird alle zwei Stunden eine abgewogene oder abgemessene Menge (Gicht) von Erz und Kohlen schichtweise, und zwar die Kohlen zuerst und darauf das Erz, in den Ofen gestürzt und gleichmäfsig verbreitet. In dem Verhältnifs wie unten die Kohlen verbrennen und Eisen und Schlacke schmelzen, sinken diese Schichten allmälig nieder, indem sie den heifsen Gasarten, welche durch den Ofen in die Höhe steigen, ausgesetzt sind. Da, wo die Luft, welche nach ihrer Temperatur mehr oder weniger Wassergas enthält, ins Gestell tritt, verbindet sie sich mit der Kohle zu Kohlensäure, die, da sie gleich nachher glühende Kohle im Ueberschufs trifft, sich in Kohlen-

Das Aufgeben der Gicht.

Chemischer Procefs im Hohofen.

oxydgas umändert. Das Wassergas der Luft wird gleichfalls durch die glühende Kohle zersetzt und bildet Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas, so dafs gleich oberhalb der Form der Sauerstoff verzehrt ist und die aufsteigenden Gasarten aus glühendem Kohlenoxydgas, Wasserstoffgas und Stickstoffgas bestehen. Die Schichten, welche von oben nach und nach heruntersinken, werden zuerst durch diese heifsen Gasarten getrocknet; wenn sie tiefer gesunken sind, wird das oxydirte Eisen durch das Wasserstoffgas schon bei ungefähr 250°, durch das Kohlenoxydgas auf jeden Fall schon weit unter der Rothglühhitze zu metallischem Eisen reducirt; etwas tiefer verliert auch der Kalkstein seine Kohlensäure, so dafs in der Mitte des Hohofens das Erz aus einem Gemenge von Kalkerde, von den dem Erze beigemengten Bergarten und aus reducirtem Eisen besteht. Die Reduction des Eisens geht natürlich sehr leicht und rasch vor sich, wenn das oxydirte Eisen im fein vertheilten Zustand ist; war es aber beim Rösten geschmolzen, oder verschmilzt man geschmolzenes Eisenoxydulsilicat vom Frischprocefs, oder besteht der Eisenstein aus einer dichten, innigen Mengung von Kieselsäure und Eisenoxyd, so dafs die reducirenden Gasarten nicht in's Innere des Erzes eindringen können, so geht der Reductionsprocess langsamer vor sich. Da aber, ehe eine Schicht von oben bis in den Schmelzraum heruntersinkt, ungefähr 24 Stunden vergehen, so ist die Reduction, wenn das Erz in das Gestell kommt, vollendet. Hier steigert sich die Temperatur, bis es vor das Gebläse kommt, wo die Kieselsäure mit den Basen sich zur Schlacke, und das Eisen mit der Kohle zu Kohleneisen verbindet und darauf unten im Heerde oder Untergestell *B* beide sich ansammeln. Hat man kurz vorher das Eisen abgelassen, so ist nur wenig flüssiges Roheisen und darüber viel Schlacke vorhanden; so wie mehr Schlacken und Roheisen schmelzen, so nimmt auch die Quantität des Roheisens, da es schwerer als die Schlacke ist, fortdauernd

Die Eisenerze werden vor der Rothglühhitze reducirt.

Die Schlacke und das Kohleneisen bilden sich bei der Weifsglühhitze.

unten im Untergestell zu. Die Schlacke fliefst zuweilen über den Wallstein, in welchem für diesen Zweck eine Vertiefung angebracht ist, herüber; gewöhnlich wird sie aber im vordern Theile des Gestells schon so zähe, dafs sie nicht mehr abfliefst, der Arbeiter zieht sie alsdann mit einem Haken über den Wallstein herüber und die Schlakentrift herunter. Auf einen Theil Roheisen erhält man dem Maafse nach 5 bis 9 Theile Schlacke. Die flüssige Schlacke, welche bis an das Tümpeleisen herangeht, verschliefst den Hohofen nach vorn, so dafs die eingeblasene Luft nur in dem Ofen selbst in die Höhe steigen kann. Hat nach 12 Stunden das flüssige Eisen fast die Höhe des Wallsteins erreicht, so wird das Gebläse abgesperrt und der Arbeiter durchbricht mit einer Stange das Gestübe, womit der Zwischenraum zwischen dem Wallstein und dem linken Backenstein ausgefüllt war, am untersten Punkt. Das Roheisen, welches herausfliefst, läfst man entweder in Rinnen, wenn man es weiter verarbeiten will, oder sogleich in Formen fliefsen, um es als Gufswaare zu verkaufen. An einigen Hohöfen hat man an der einen Seite des Vorheerdes *p* (s. Fig. p. 323.) einen zweiten Heerd angebracht, in den das Eisen aus jenem hineinfliefst, aus welchem man also von Zeit zu Zeit flüssiges Eisen ausschöpfen und zum Gufs verwenden kann.

Die Schlacke wird fortdauernd,

das Eisen alle 12 Stunden abgelassen.

443. Man sieht leicht ein, dafs, wenn man ein enges und hohes Gestell, ein starkes Gebläse und leicht verbrennbare Kohlen anwendet, unten sehr bald die Kohlen verbrannt sein werden, und, während unten im Gestell unverbrannte Luft sich befindet, der Verbrennungsprocefs höher im Ofen heraufrücken wird, so dafs also Roheisen und Schlacken, zwischen denen keine Kohlen mehr vorhanden sind, durch den Strom der Luft erkaltet werden, das Eisen wird verbrannt, und im ungünstigsten Fall ein Verstopfen des Hohofens Statt finden. Ist dagegen das Gestell weit und nicht hoch, die Kohlen schwer verbrennbar und der Wind schwach, so wird nur nahe vor dem Gebläse eine hohe Temperatur sein, unge-

Verhältniss der Grösse des Schmelzraums zu dem Gebläse, den Kohlen und dem Erz.

Steigt der Schmelzraum zu hoch,

verbreitet er sich nicht gehörig im Gestell,

schmolzene Massen oder wenigstens sehr zähe Schlacke werden sich im Gestell anhäufen und der Ofen wird sich gleichfalls verstopfen. In beiden Fällen mufs der Ofen inwendig aufgebrochen, häufig braucht nur das Gestell, manchmal mufs auch die Rast erneuert werden. Sehr oft stellen sich jedoch die Unfälle aus diesen Ursachen so ein, dafs man sie beseitigen kann; besonders treten sie ein, wenn man nasse Kohlen, zu viel Erz verhältnifsmäfsig zu den Kohlen, oder zu schwer schmelzbares Erz anwendet, oder wenn einige Erzmassen zu rasch durch die Schichten herunter sinken. Es bildet sich alsdann gewöhnlich ein Schlacken-Kanal (Nase) vor der Form, welchen der Arbeiter, indem er zwischen der Düse und der Form mit einer Stange in den Ofen hineinfährt, wegstöfst. Ein fehlerhafter Gang kann dadurch wieder aufgehoben werden, dafs man mehr Kohlen verhältnifsmäfsig zum Erz aufgiebt, wodurch, wenn sie noch zeitig genug unten ankommen, die Hitze vergröfsert wird. Man sieht aus diesen Betrachtungen, dafs man, durch Erfahrung und Theorie geleitet, ermitteln mufs, wie die Gröfse und Höhe des Gestells und Stärke des Windes für das Brennmaterial und das Erz einzurichten sind. Ein Gestell zu haben, welches unveränderlich bleibt, ist von Wichtigkeit; schmilzt es bis zu einem bestimmten Punkt, so dafs der Schmelzraum dadurch zu stark erweitert wird, so entsteht der schon erwähnte Uebelstand, der Ofen mufs ausgeblasen und ausgebessert werden. Ungeachtet man glauben sollte, dafs durch diese Umstände häufig ein Stillstand im Hohofen herbeigeführt würde, so hat man dennoch bei guten Materialien durch Vorsicht einen Hohofen sieben Jahre und länger im ununterbrochenen Gange erhalten.

so wird der Ofen sich verstopfen.

Wie man zufällige Unfälle beseitigt.

444. Aufser der Zusammensetzung der Erze hat auch die Temperatur einen wesentlichen Einflufs auf die Natur des Roheisens. Bei einer niedrigen Temperatur erhält man aus den Erzen sogleich Stabeisen; in früheren Zeiten und noch in unserer Zeit stellte man aus reichen

Wie die Natur des Roheisens durch die Temperatur beim Schmelzen

verändert wird. Erzen auf diese Weise mit grofsem Verlust Eisen dar. Bei einer höheren Temperatur, wobei die Schlacke und das Roheisen gut schmelzen, das Eisen vollständig und rein ausgeschieden wird, erhält man graues Roheisen; enthält das Eisen Schwefel, Phosphor, Arsenik und Mangan, oder ist es sehr rasch erkaltet, so ist es weifs und gewöhnlich krystallinisch. Steigt die Temperatur noch höher, wie dieses bei Hohöfen, worin man mit Coaks schmilzt, der Fall ist, so wirkt die Kohle reducirend auf die Kieselsäure, und es bildet sich Kieseleisen; die Quantität Kohle, welche mechanisch und chemisch im Eisen enthalten ist, kann bis unter 2 p. C. heruntersinken, und die Quantität Kiesel bis 4 p. C. und darüber zunehmen. Die Bildung dieses Kieseleisens wird um so mehr begünstigt, je mehr das Erz aus einem innigen Gemenge von Quarz und oxydirtem Eisen besteht und je weniger man an Kalkerde zuschlägt.

Es kann sich Stabeisen, graues, weisses, grau-weisses Roheisen bilden.

Gebläse.

445. Als Gebläse ist das Cylindergebläse, welches früher beschrieben worden ist (Bd. I., s. Gebläse) allen andern vorzuziehen und deswegen allgemein jetzt eingeführt worden. Es wird stets mit einem Regulator verbunden. Aus diesem geht die Luft in die Windleitungen, die mit Hähnen, Ventilen, Klappen oder andern Vorrichtungen versehen sind, um die Quantität der Luft, welche ausströmen soll, zu reguliren, und daraus in die Düse (1); (s. Fig. p. 323 und 324.) das Ende der Windleiter ist entweder durch einen ledernen Schlauch (2), oder bei erhitzter Luft durch Gelenke (Nufs) beweglich gemacht, um der Düse verschiedene Stellungen geben zu können. Mit vielem Vortheil hat man in neuerer Zeit Luft von 100° bis über 300° angewendet, indem man die Luft vom Gebläse durch eiserne Röhren streichen läfst, welche entweder durch eine eigene Feuerung, wie dieses bei Coakshohöfen nothwendig ist, oder durch die Gichtflamme, welches bei Holzkohlenhohöfen ausführbar ist, erhitzt werden.

Anwendung heisser Luft;

man erreicht dadurch eine

446. Bei dem Verbrennungsprocefs in einem Schachtofen nähert sich das Eingefüllte allmählig dem Verbren-

nungsraum, welcher da liegt, wo die Luft in den Ofen tritt; es wird daher, bis es dahin kommt, durch die heifsen aufsteigenden Gasarten nahe bis zur Temperatur dieses Raums erwärmt. Strömt kalte Luft ein, so entsteht da, wo sie eintritt, eine Abkühlung, indem ihr ganzer Sauerstoffgehalt sich nicht sogleich mit der Kohle verbindet, und der Raum der gröfsten Hitze ist im Gestell von einiger Gröfse und im Verhältnifs dieser Gröfse findet Wärmemittheilung und Wärmeverlust Statt. Läfst man heifse Luft einströmen, so erhält der Verbrennungsraum eine höhere Temperatur und die Kohle wird zugleich entzündlicher, wie dieses stets Statt findet, je höher ihre Temperatur ist; der Verbrennungsraum wird demnach enger, weil die Kohle rascher verbrennt, und um so höher gleichfalls die Temperatur desselben. Man kann daher, wenn die Erzielung einer hohen Temperatur der Zweck ist, wie z. B. beim Umschmelzen des Eisens, mit grofsem Vortheil heifse Luft anwenden; und da in einem kleinen Raum der Verbrennungsprocefs Statt findet, so wird das Eisen kürzere Zeit der Einwirkung der einströmenden Luft ausgesetzt und daher weniger verändert. Die Quantität der heifsen Luftarten ist jedoch, wenn man die Quantität des Brennmaterials vermindert, im Verhältnifs zu der zu erhitzenden Masse viel geringer; die Temperatur nimmt demnach oberhalb des Verbrennungsraumes schnell ab und ist in einiger Höhe schon viel geringer, als wenn man kalte Luft anwendet. Im Hohofen mufs nicht allein ein vollkommenes Schmelzen der Materialien Statt finden, sondern das oxydirte Eisen mufs auch, bevor das Schmelzen eintritt, vollständig reducirt sein und deswegen längere Zeit bei einer erhöhten Temperatur dem durchströmenden Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas ausgesetzt bleiben. Erfolgt die Reduction nicht vollständig, ehe das Erz eine Temperatur erreicht, wobei sich kieselsaures Eisenoxydul bildet, so entsteht diese Verbindung, welche schwer zu reduciren ist; ferner wird der Schwefel der Erze nicht in die

höhere Temperatur

und ein rascheres Verbrennen.

Nachtheile derselben.

Schlacke gehen, sondern sich mit dem Eisen verbinden. Der für die Gewinnung eines guten Eisens nothwendige Vorbereitungsprocefs kann demnach bei der Anwendung von heifser Luft nicht so gut von Statten gehen, wie bei der von kalter; beim Hohofenbetriebe ist sie hiernach nur bei einer besondern Zusammensetzung der Erze mit Vortheil ausführbar. In England hat man den besten Erfolg erhalten; an dem Brennmaterial (Coaks) hat man bedeutend ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{2}{5}$) erspart, und in derselben Zeit (die Hälfte) mehr und besseres Eisen erhalten. — Einen wichtigen Vortheil gewährt die heifse Luft noch dadurch, dafs, wenn Fehler im Gange des Hohofens entstanden sind, denen man durch eine erhöhte Temperatur im Gestell abhelfen kann, man die Temperatur der heifsen Luft nur zu steigern braucht, um sogleich das zu erreichen, was man durch einen stärkeren Kohlensatz erst sehr spät bewirken kann. Bei demselben Druck im Gebläse ist bei erhitzter Luft die Ausströmungsgeschwindigkeit zwar gröfser, aber die Quantität geringer; um daher gröfsere Mengen in derselben Zeit niederschmelzen zu können, mufs die Ausströmungsöffnung vergröfsert und der Druck verstärkt werden.

Gewinn durch dieselbe.

Das Brennmaterial.

447. Als Brennmaterial wendet man gewöhnlich beim Hohofen Holzkohlen oder Coaks an. Je schwerer schmelzbar und je reicher das Erz, desto mehr Brennmaterial braucht man. Um 100 Pfund Eisen aus einem leicht schmelzbaren Erze, welches 25 p. C. Eisen giebt, zu gewinnen, braucht man 66 Pfund Holzkohlen, giebt es 40 p. C., 130 Pfund; ist es schwer schmelzbar und enthält es 30 p. C., so bedarf man 160 Pfund, enhält es 60 p. C., 300 Pfund Holzkohlen. An Coaks bedürfen leicht schmelzbare Erze ungefähr 180, schwer schmelzbare bis zu 300 Pfund, um 100 Pfund Eisen zu geben. Durch die Anwendung der heifsen Luft ist die Menge des Brennmaterials bedeutend vermindert, und wo die Natur der Erze und des Brennmaterials es zuläfst, kann

man sogar statt Coaks Steinkohlen anwenden und statt Holzkohlen Holz. Holz- und Steinkohlen werden durch die heifsen Gasarten in einem gewissen Theile des Hohofens verkohlt; der Vortheil der Anwendung derselben besteht wahrscheinlich darin, dafs die Verkohlung unter sehr vortheilhaften Bedingungen (Bd. I., s. Verkohlung) geschieht, und dafs die Reduction der Erze erfolgt, während noch die Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Brennmaterial sich entwickeln und an das Eisen Kohle abgeben können, so dafs sich schon hoch über dem Schmelzraume Kohleneisen bildet.

Höhe der Hohöfen

448. Nach der Natur des Brennmaterials und der Erze richtet sich die Höhe der Hohöfen und das Verhältnifs seiner Theile. Schwer schmelzbare Erze und hartes und dichtes Brennmaterial erfordern die höchsten Oefen. Bei Holzkohlen ist es am zweckmäfsigsten, ihm eine Höhe von 28 bis 30 Fufs vom Bodenstein *m* bis zum Kranz *x* zu geben, bei Coaks eine Höhe von 40 bis 48 Fufs; der Durchmesser der gröfsten Weite mufs ein Viertel bis ein Fünftel der Höhe betragen, und das Doppelte und etwas darüber vom Durchmesser des Kranzes *x*.

bei Holzkohlen, bei Coaks

Geschwindigkeit,

449. Nach der Gröfse des Ofens und dem Brennmaterial richtet sich die Luft, welche das Gebläse liefern mufs, und die Geschwindigkeit derselben. Leichte Holzkohlen erfordern einen Druck im Gebläse von 1 Zoll, dichte bis zu 2 Z., leichte Coaks 3 Z., dichte bis zu 6 Z. Da die Kohle des Brennmaterials sich mit dem Sauerstoff der Luft und des darin enthaltenen Wassers zu Kohlenoxydgas verbindet, so kann man für ein Erz, dessen Zusammensetzung man ermittelt hat, bei einem bestimmten Brennmaterial die nöthige Quantität Luft berechnen, denn das Niederschmelzen der Erze mufs, wenn der Gang gut bleiben soll, innerhalb einer bestimmten Zeit geschehen; 1 Pfund Kohle bedarf nämlich, um Kohlenoxydgas zu bilden, $5\frac{2}{3}$ Pfund Luft oder 66 Cubikfufs. Die Erfahrung zeigt aber, dafs stets eine gröfsere Menge

Quantität der Gebläseluft.

Luft nöthig ist, welches unstreitig theils von Luftverlust, theils von einer unvollkommenen Berechnung herrührt. Ist Wassergas in der Luft enthalten, so nimmt dieses noch eine bedeutende Menge Kohle weg, indem Kohlenoxydgas und Wasserstoffgas sich bilden. Dieses ist auch der Grund, warum im Winter der Schmelzprocefs im Hohofen besser als im Sommer Statt findet, und warum ein trockner Regulator dem Wasserregulator vorzuziehen ist.

Die Eisengiesserei. Warum wird das Roheisen umgeschmolzen?

450. Durch Umschmelzen kann man das Roheisen zum Gufs vieler Gegenstände brauchbarer machen; oft sind Gegenstände zu giefsen, zu welchen man gröfserer Massen Eisen bedarf, als der Hohofen auf einmal geben kann; sehr häufig, z. B. in der Nähe von grofsen Städten, bedarf man vieler Gufswaaren, welche man sich von den zu weit entlegenen Hütten nicht verschaffen kann. Aus diesen Gründen hat man grofse Anlagen zum Umgiefsen des Eisens gemacht.

Was hat man beim Umschmelzen des Roheisens zu berücksichtigen?

Für kleinere Gegenstände wendet man Tiegel, für gröfsere Schachtöfen (Cupolo-Oefen) und für sehr grofse Flammenöfen an. In den Tiegeln wird das Eisen am wenigsten, sehr wenig auch nur im Schachtofen, am meisten aber wird und kann es willkührlich durch die zuströmende Luft im Flammenofen verändert werden. Damit der Gufs mit der Form, worin das Eisen gegossen wird, so viel als möglich übereinstimmt, mufs das Eisen leichtflüssig sein und sich so wenig als möglich zusammenziehen, so dafs es vollständig die Form füllt. Weifsgraues Roheisen, bei hoher Temperatur dargestellt, eignet sich in dieser Hinsicht besonders gut zum Gufs; soll es eine sehr glatte Oberfläche zeigen, so mufs man solches wählen, welches beim Erkalten wenig Graphit auf der Oberfläche ausscheidet. Durch Umschmelzen im Cupoloofen wird das weifsgraue Roheisen wenig verändert, im Flammenofen giebt es Kohle ab, beim Erstarren wird dann weniger Graphit ausgesondert und es wird fester; da es jedoch Kiesel enthält und nicht leicht weifs wird,

so ist es nicht so brauchbar zu festen und harten Gegenständen, als das graue Roheisen, welches bei einer niedrigeren Temperatur und aus leicht schmelzbaren Erzen gewonnen wird. Sollen aus dem grauen Roheisen grofse Gegenstände, z. B. Walzen, mit harter Oberfläche gegossen werden, so läfst man es in eine eiserne Form mit dicken Wänden fliefsen, durch welche die Oberfläche rasch erkaltet; das Eisen ist alsdann an der Oberfläche weifs. Wird dasselbe Eisen zu kleinen Gegenständen in stark erkaltende Formen gegossen, so wird es ganz weifs. Durch wiederholtes Umschmelzen giebt es einen Theil Kohle ab, wird fester, kann aber dann nicht mehr so hart wie vorher erhalten werden. Wenn man vor dem Abstechen aus dem Hohofen durch hineingeworfenes Erz einem Theil des Eisens etwas Kohle entzieht, wobei es zugleich erkaltet, oder Erze, welche beim Rösten zu Silicaten geschmolzen sind, unzersetzt bis in das flüssige Eisen herunterkommen, oder wenn man den Gang des Hohofens so leitet, dafs etwas Aehnliches geschieht, so erhält man ein halbirtes Gufseisen, welches aus einem innigem Gemenge von weifsem und grauem Roheisen besteht und zu Kanonen besonders tauglich ist. Beim Kupfer, und zwar beim Kanonenmetall, werde ich auf dieses Gemenge wieder zurückkommen. Das graue und das weifsgraue Roheisen sind am leichtflüssigsten; durch Umschmelzen werden sie dichter, fester und strengflüssiger. Das weifse Roheisen, welches man erhält, wenn nicht hinreichende Hitze im Ofen erzeugt werden konnte, oder wenn das Erz phosphorsaures Eisenoxyd enthielt, ist leicthflüssiger als das graue und weifsgraue, und wird teigicht, ehe es flüssig wird.

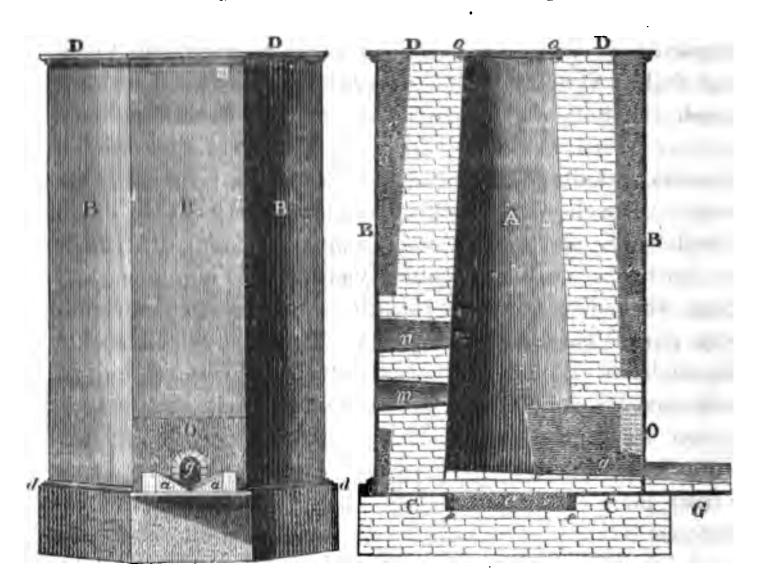
Der Tiegelofen

451. Zum Tiegelgufs wendet man einen Zugofen an, wie er früher beschrieben worden ist. Die Tiegel nimmt man von feuerbeständigem Thon oder Graphit; gewöhnlich schmilzt man darin nur 5 bis 8 Pfund. Da der Tiegel mit einem dichtschliefsenden Deckel verschlossen und rund herum mit Kohlen umgeben ist, so erleidet

das Eisen darin keine chemische Veränderung. Coaks sind zum Schmelzen viel zweckmäfsiger als Holzkohlen.

Der Cupolo-Ofen.

452. Der Cupolo-Ofen steht auf einem Gemäuer *C*. worauf eine grofse eiserne Platte *dd* liegt; diese hat ei-

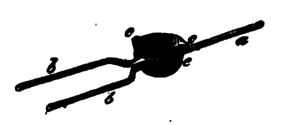


nen aufstehenden Rand, in welchem die acht Seitenplatten *B* hineinpassen, und auf diesen liegen mit gleichfalls übergreifendem Rande vier Platten *D* oder eine einzige grofse Platte. In der Mitte derselben ist eine runde Oeffnung *oo* befindlich, eben so, wie in der Bodenplatte die Oeffnung *ee*. Der Raum *c′* wird mit Sand ausgestampft, worüber man zuerst eine Schicht Steine und dann eine Schicht von feuerfestem Thon, der mit Sand gemengt wird, legt, und welchem man eine solche Neigung nach vorn giebt, dafs das flüssige Eisen vollständig abfliefsen kann. Der innere Raum des Ofens wird durch aufgemauerte feuerbeständige Steine gebildet, wobei man zwischen diesen und den Eisenplatten einen Zwischenraum *cc* läfst, welchen man mit einem schlechten Wärme-

leiter füllt. Die vordere Eisenplatte *O* ist blos mit einer Schicht Steine nach innen vermauert oder mit Lehm stark belegt, so dafs sie, da der Ofen nach jedem Schmelzen gereinigt und reparirt wird, jedes Mal weggenommen werden kann; auch kann, da der Raum hinter dieser Platte nicht vollständig ausgemauert wird, der Ofen desto mehr flüssiges Eisen fassen. In dieser Platte ist eine Oeffnung *g*, welche mit Lehmpatzen verschlossen und mit Dachsteinen ausgemauert wird; in dem untersten Theile derselben bringt man das Loch zum Ausfliefsen des Eisens an. Nach vorn hat die Platte *dd* einen Vorsprung mit zwei aufstehenden Rändern; an jeden dieser Ränder werden zwei Eisenschienen gelegt, zwischen welchen man aus Lehm *aa* eine Rinne schlägt, so dafs, wenn man das mit einem Thonpfropf verschlossene Abstichloch öffnet, das Eisen über diesen Vorsprung in die unter denselben bei *G* gestellten Kellen fliefst. Um recht grofse Mengen Eisen in diesem Ofen schmelzen zu können, erhält er zwei, drei und mehrere Formen *mn* über einander.

Das Schmelzen des Eisens im Cupolo-Ofen.

Zuerst wird der Ofen mit glühenden Kohlen angefüllt, dann das Gebläse angelassen, und wenn der Ofen heifs geworden ist, schichtweise Kohlen mit Eisen aufgegeben. Hat man kleinere Gegenstände zu giefsen, so läfst man von Zeit zu Zeit Eisen entweder direct in die Formen, oder in eiserne, inwendig mit Thon verschmierte Gefäfse (Pfannen) *cc* fliefsen, welche mit einem Ausgufs versehen sind und zum bequemen Transport und Ausgiefsen auf der einen Seite eine einzelne *a*, auf der andern eine gabelförmige Stange *bb* haben. Will man gröfsere Stücke giefsen, so schmilzt man zuerst so viel Eisen, bis es an die erste Form *m* gestiegen ist; dann verstopft man diese mit Thon, und legt die Düse des Gebläses in die zweite Form *n*, und wenn der Ofen sich auch bis zu dieser gefüllt hat, so kann man sie noch



in die höheren legen. In dem Cupolo-Ofen der Eisengiefserei zu Berlin, welcher 7 Fufs hoch ist, kann man auf diese Weise 24 bis 25 Centner schmelzen. Bei diesem Ofen hat sich die Anwendung der heifsen Luft sehr bewährt. Wenn man z. B. Luft von der gewöhnlichen Temperatur anwendet, schmilzt man mit 20 Pfund Coaks $1\frac{1}{4}$ Centner Roheisen, und wenn man Luft von 180° anwendet, 2 Centner; aufserdem verändert sich das Eisen bei heißer Luft weniger. Dasselbe hat man bei diesem Cupolo-Ofen mit kalter Luft noch vortheilhafter erreicht, indem man statt einer Form eine gröfsere Anzahl und zwar rund um den Ofen herum anbrachte, wie beim Gebläseofen (Bd. I., s. Gebläseofen).

Der Flammenofen.

453. Der Flammenofen ist ungefähr so gebaut, wie der früher beschriebene (Bd. I., s. Flammofen), nur ist dabei zu berücksichtigen, dafs diese Verhältnisse der einzelnen Theile auf die schnelle Erzeugung einer hohen Temperatur berechnet sein müssen, damit das Eisen so kurze Zeit als möglich im Ofen verweile, und so wenig als möglich atmosphärische Luft damit in Berührung komme; daher wird das Eisen, wenn der Ofen weifsglühend geworden ist, schnell eingesetzt. Beim Einsetzen wird die Klappe der Esse, und wenn dieses beendigt ist, auch die Einsatzthür sorgfältig verschlossen, und erst, wenn das Eisen rothglühend geworden ist, wird die Klappe wieder geöffnet; ist das Eisen gehörig flüssig, so läfst man es durch eine Stichöffnung in die Formen fliefsen. Der Heerd des Flammenofens wird aus dem feuerbeständigsten Material gemacht, und zwar am zweckmäfsigsten aus Sand oder gepochtem Quarz gestampft. Als Brennmaterial sind Steinkohlen am vorzüglichsten, doch kann man auch sehr trocknes Holz, sogar Torf, anwenden. In einem Flammenofen kann man 40 bis 50 Centner Eisen und darüber auf einmal schmelzen.

Die Formen.

454. Die Formen, in welche das Gufseisen fliefst, werden entweder aus Formsand, oder aus der sogenannten Masse, oder aus Lehm gemacht. Der Sand zum Formsand mufs so fein sein, dafs die feinsten Gegen-

stände sich darin abdrücken lassen, und so zusammenhaften, dafs die schärfsten Kanten stehen bleiben. Er enthält so viel Thon, dafs er, wenn er mit etwas Wasser angefeuchtet wird, zusammenballt; damit aber aus den Formen, wenn sie mit dem heifsen Gufseisen in Berührung kommen, die Dämpfe, welche sich bilden, leicht entweichen können, mufs der Sand vorher durch einen Zusatz von Kohlenstaub locker gemacht werden.

Der Formsand.

455. Gegenstände, welche auf der einen Seite eben sind, z. B. Gitter, Räder, Maafsstäbe, Ofenplatten, oder Platten überhaupt, werden auf dem Heerde, das heifst auf einem Theile der Hüttensohle, welcher mit Formsand bedeckt ist, gegossen; dieser wird aufgestochen, seine Oberfläche mit dem Richtscheit und der Setzwage vollkommen horizontal gemacht, und dann mit sehr feinem Formsand übersiebt. In diesen Formsand drückt man das Modell so ein, dafs dessen Oberfläche horizontal ist, dann stampft man um das Modell so viel Formsand, dafs die Oberfläche des Modells mit dem Sande vollkommen eine Ebene bildet, und leitet eine Rinne zu diesem Modell, durch welche das Eisen in die Form fliefsen kann; das Modell hebt man darauf aus der Form heraus, und überstäubt diese vermittelst eines Staubbeutels mit feinem Kohlenstaub, welcher, wenn die Gegenstände eine ganz glatte Oberfläche haben sollen, noch an die Form angedrückt wird. Ist die Form mit Eisen gefüllt und fängt dieses an zu erstarren, so übersiebt man es mit Sand und überschüttet es nachher damit, um das Verziehen, welches durch die ungleiche Abkühlung Statt finden würde, zu verhindern; wenn es erkaltet ist, schlägt man den Eingufs ab, und reinigt und putzt es so viel als nöthig. Einige Gegenstände kann man auch auf dem Heerde unter einer Decke giefsen. Eine Eisenplatte, welche etwas gröfser als die Form ist, wird zuerst mit Lehm, und nachdem dieser scharf getrocknet und seine Oberfläche vollkommen zerborsten, mit einem Gemenge von Lehm und Kohlenpulver überzogen; diese Platte

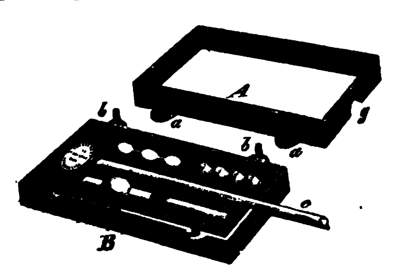
Die Heerdförmerei.

Der verdeckte Heerdguss.

legt man so dicht auf die Form, dafs das einfliefsende Eisen bis an die Lehmfläche steigt. Hat die obere Fläche des Modells Erhabenheiten, so müssen diese in die obere Platte eingeformt werden, wobei alsdann dasselbe zu berücksichtigen ist, was man bei der Kastenförmerei zu beobachten hat.

Der Gufs im Kasten.

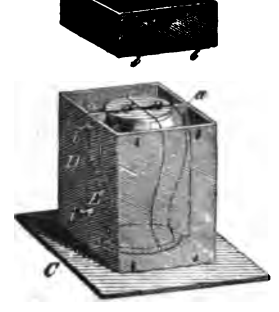
456. Zu zusammengesetzteren Gufswaaren wendet man Kasten an, deren Gestalt sich nach den Gegenständen richtet. Für viele Gegenstände besteht der Kasten aus zwei Theilen, und zwar häufig nur aus zwei eisernen Rahmen; an den einen *A* sind Lappen mit runden Löchern *aa*, an den andern *B* Lappen mit Spitzen *bb* angegossen, die genau in diese Löcher passen. Der Rahmen *B* wird mit Formsand, welcher für die Kastenförmerei nicht mit Kohlenpulver gemengt wird, und backender, also thonhaltiger sein mufs, als zur Heerdförmerei, vollgestampft; die Modelle und die Stange für die Gufsrinne werden dann darin eingedrückt, und die Oberfläche des Sandes wird darauf mit der Kante des Rahmens gleich gemacht und mit sehr feinem Sande überstäubt, welcher aber von den Modellen sorgfältig abgeblasen wird. Der Rahmen *A* wird nun auf den Rahmen *B* aufgesetzt und auch voll Formsand gestampft; dann nimmt man ihn wieder ab. Die hervorragenden Theile der Modelle sind alsdann im Formsand des Rahmens *A* abgedrückt, der vermöge des dazwischenliegenden feinen Sandes nicht an den des untersten Rahmens anklebt. Darauf werden von der Eingufsrinne *c* Rinnen nach allen Modellen eingeschnitten, die Modelle herausgenommen, die Formen ausgeputzt und die Rahmen wieder zusammengesetzt, so dafs man, indem man den Kasten perpendiculär stellt, das flüssige Eisen in die Gufsrinne *c*, welche vom Eingufs *g* zu den Formen führt,



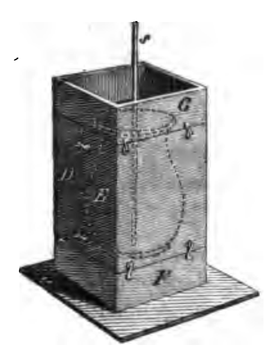
eingiefsen kann. Oft mufs man die Modelle aus zwei Theilen machen, wovon der eine zuerst in den Sand des Kasten *B* eingedrückt wird; nachdem die Oberfläche desselben geebnet und mit feinem Sand bestreut worden ist, wird der andere Theil auf den ersten befestigt, hierauf der Rahmen *A* aufgesetzt, vollgestampft und wieder abgenommen. An verschiedenen Stellen, besonders bei gröfseren Stücken, bringt man Luftlöcher an, damit die sich entwickelnden Gasarten frei entweichen können. Für gröfsere Gegenstände bringt man an den Rahmen besondere Vorrichtungen an, z. B. angegossene Ränder, Querleisten u. s. w., damit der Sand darin haftet.

457. Viele hohle Gegenstände kann man, wenn sie einen Kern enthalten, welcher auf einer breiten Unterlage ruhen kann, z. B. Töpfe, in Formsand giefsen.

Das Giefsen eines Topfes.



Das Modell eines Topfes besteht aus zwei Theilen, welche genau an einander passen; dieses Modell wird zuerst auf das Modellbrett *C*, und um dasselbe herum werden die beiden Hälften *DE* des vierkantigen Formkastens gestellt. An diese Hälften ist ein Eisenblech *a* befestigt, welches genau nach der Gestalt des Topfes ausgeschnitten ist und daher beim Zusammenstellen der beiden Hälften das Modell berührt.



Von oben wird nun dieser Formkasten, nachdem das Modell des Topfes hineingestellt ist, dicht voll Formsand gestampft, die Oberfläche eben gemacht, mit feinem Sand bestreut und darüber der Kasten *F* gestellt, mit seinen Haken *ii* befestigt und ebenfalls voll Formsand gestampft. Dann wird der Formkasten umgekehrt, der Topf mit Formsand vollgestampft,

die Oberfläche geebnet, mit Sand bestreut und darüber der Kasten *G* gestellt, welcher gleichfalls mit Formsand gefüllt wird. In den Topf hat man die Stange *s* gestellt, welche man nach dem Füllen wieder wegnimmt, damit durch den Kanal, welchen sie zurückläfst, die beim Gufs sich entwickelnden Gasarten entweichen können. Hiernach kehrt man den Kasten wieder um, drückt den Keil *r* bis auf das Modell des Topfes hinein und



nimmt ihn sogleich wieder heraus, hebt dann den Kasten *F* ab, nimmt von beiden Seiten die Kasten *D* und *E* aus einander und das Topfmodell heraus; wo etwas fehlerhaft geworden ist, wird es verputzt. Darauf werden die Kasten *D* und *E* wieder zusammengesetzt und der Kasten *F* darauf gestellt. Durch die Oeffnung *r* läfst man das flüssige Eisen einfliefsen, welches also genau den Raum, den vorher das Modell einnahm, ausfüllt. Ist das Eisen erkaltet, so nimmt man den Kasten aus einander und schlägt den Eingufs und etwaige Fehler ab; der Topf ist alsdann zum Verkauf fertig.



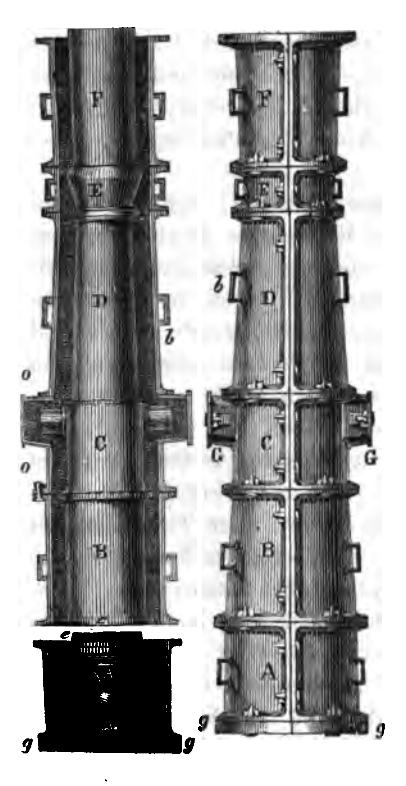
Aus diesem Beispiel sieht man recht klar, wie man Gegenstände mit verschiedenartig geformter Oberfläche abgiefsen kann, indem man darauf sehen mufs, so viele Kasten zusammenzustellen, dafs man sie vom Modell abheben kann.

Die Massenförmerei. 458. Wenn man aber das Zusammenstürzen einer Sandform zu fürchten hat, so nimmt man, je nachdem dieses mehr oder weniger der Fall ist, ein Gemenge von fettem und magerem Sande, welches man Masse nennt; diese wird, nachdem sie vorher gebrannt und gesiebt ist, mit Wasser schwach angefeuchtet, dann um das Modell eingestampft und darauf so stark gebrannt, dafs

sie beim Anklopfen klingt. Gufseiserne Röhren werden um einen Kern gegossen, welcher abgedreht worden ist. Die Masse hat auch noch den Vortheil, dafs sie das Eisen nicht so rasch erkaltet, die Oberfläche desselben daher nicht so hart wird. Auch für Gegenstände, die einen sehr scharfen Abdruck erfordern, z. B. Medaillen, pafst diese Masse besser als Sand.

Das Giefsen eines Kanons.

Insbesondere wird die Masse zum Kanonengufs angewandt. Zuerst wird das Traubenstück *A* auf dem Modellbrett, welches eine runde Oeffnung für das Stück *e* hat, das in diese Oeffnung hineingestellt wird, eingestampft, und dann wird die Platte *g* mit Bolzen, welche durch Splinte festgeschlagen werden, darauf befestigt. Den Kasten *A* kehrt man nun um, stellt das Modell des Bodenstücks *B*, worin, damit es die richtige Stellung erhalte, für *e* ein hohler Raum *c* eingelassen ist, darauf, stellt den Kasten *B* auf *A*, und stampft die Zwischenräume mit Masse voll; dann hebt man *B* wieder ab, stellt das Zapfenstück *C* auf *B*, wie man *B* auf *A* stellte, und verfährt damit wie mit *B*. Die Zapfen *G* werden von der Seite angestampft und mit einer besondern Platte *oo* bedeckt. Wie mit *B* und *C*, verfährt man auch mit dem langen Felde *D*, dem Kopfstück *E* und dem verlornen Kopf *F*.



Die Kasten nimmt man aus einander und die Modelle heraus, putzt die Formen, trocknet sie, schlichtet sie darauf und trocknet sie wieder, stellt sie dann in die Dammgrube (eine Vertiefung, welche man für gröfsere Gufsstücke in der Hütte ausgegraben hat, und worin die Formen so tief eingesenkt werden können, dafs der Eingufs derselben mit der Hüttensohle gleich hoch ist; sie werden dann mit Erde fest eingestampft), zusammen und befestigt die einzelnen Stücke an einander. Das flüssige Eisen läfst man von oben einfliefsen oder besser von unten, indem man ein neben der Form angebrachtes Eingussrohr in den Raum *a* leitet; der verlorne Kopf *F* dient dazu, dafs das Eisen in der Form den gehörigen Druck erhalte. Die Form wird nach dem Erkalten des Eisens aus einander genommen, das Kanon mit dem vierkantigen Stück *a* an die Drehbank befestigt, abgedreht, und, nachdem der verlorne Kopf abgeschnitten ist, ausgebohrt.

Die Lehmförmerei.

459. Für sehr grofse Gegenstände, und besonders für solche, wozu man kein besonderes Modell machen will oder kann, bedient man sich der Lehmförmerei, z. B. zum Giefsen von Glocken, grofsen Kesseln u. s. w. Der Lehm wird gesiebt, durchgeschlagen, angefeuchtet und mit trocknem Pferdemist, um das Reifsen beim Trocknen zu verhindern, durchgeknetet. Man macht nun nach genau geschnittenen Chablonen einen Kern von Lehm; wenn er getrocknet ist und die Risse, welche er dabei bekommen hat, verschmiert sind, so übergiefst man ihn mit einem dünnen Brei von Holz- oder Torfasche mit Wasser, und bringt alsdann nach einer andern Chablone so viel Thon auf, als der Metallstärke entspricht. Dieser Ueberzug wird gleichfalls dann mit dem Aschbrei überzogen und, nachdem dieser getrocknet ist, mit einer Lehmdecke, dem sogenannten Mantel, umgeben. Der Aschbrei verhindert so vollständig die Verbindung der Thonmassen, dafs, wenn die Gestalt des Mantels und des Modells es gestatten, dafs sie abgehoben werden

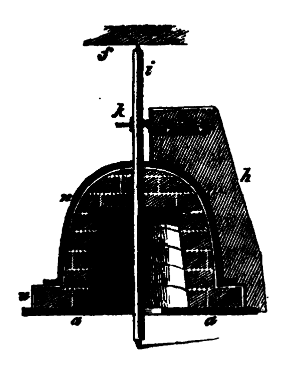
können, dieses sehr leicht von Statten geht, z. B. wenn man ein konisches Gefäfs verfertigen will. Wenn dieses nicht ausführbar ist, so zerschneidet man den Mantel, sobald er trocken geworden ist, in zwei oder mehrere Theile, nimmt diese weg, und zerschneidet dann das Modell gleichfalls. Kern und Mantel werden nun gebrannt, nachgebessert, und über den Kern fügt man die zerschnittenen Mantelstücke wieder zusammen, verbindet sie mit Draht, verschmiert die Fugen und läfst das flüssige Metall in die Eingüsse einfliefsen, welches alsdann genau den Raum zwischen Mantel und Kern, den vorher das thönerne Modell einnahm, ausfüllt.

Das Giefsen eines Kessels.

Um z. B. einen grofsen Kessel zu formen, befestigt man unten auf den Boden und an einem Balken *f* eine Stange *i*, welche in Spitzen läuft; diese Stange steht in der Mitte eines Ringes *a*, der auf einer Unterlage ruht.

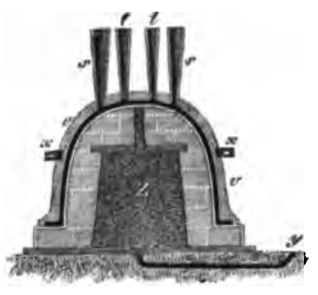


Auf den Ring mauert man den Kern roh auf, und um nicht zu viel zu mauern, läfst man den inneren Raum *r* zuerst leer, legt alsdann Stangen *c* auf die Wände, und übermauert diese auch. An die Stange *i* befestigt man, vermittelst der Schraube *k*, die Gabel *l*, zwischen deren Zinken die Chablone *h* eingeschroben wird, welche unten auf dem äufsersten Rand des Ringes *a* ruht. Zuerst entspricht die Chablone genau dem Kern *b*. Man umgiebt daher das Gemäuer mit Lehm und giebt diesem, indem man die Chablone herumführt, die richtige Form; dann schneidet man von der Chablone so viel ab,



dafs sie der äufsern Fläche des Kessels *nn* entspricht, umgiebt den Kern gleichfalls wieder mit Lehm, und kann so, indem man die Chablone herumführt, die richtige

Form genau hervorbringen. Darauf nimmt man die Chablone und die Stange weg, und legt den Mantel *v* herum, in welchen man mehrere halbkreisförmige Reifen mit Ansätzen *x* einsetzt, um dem Mantel Zusammenhang zu geben und ihn bequemer abnehmen zu können. Nachdem die Form gehörig trocken geworden ist, nimmt man zuerst den Mantel ab, indem man ihn in zwei Theile theilt, schlägt dann die Thonschicht *n* ab, füllt den Raum *r* und den Kanal *y*, welcher die Gasarten abführt, mit Sand *Z*, verputzt alle schadhaften Stellen, setzt den Mantel wieder herum, und setzt in zwei Oeffnungen, welche man in den Mantel einbohrt, die Eingufsröhren *ss*, durch welche man das Eisen einfliefsen läfst. Durch die Löcher *tt* entweichen die Gasarten. Die Form wird, wie die des Kanons, in der Dammgrube eingestampft.



Kunstförmerei.

460. Für Gegenstände, welche viel Erhabenheiten auf ihrer äufseren Fläche, und insbesondere eine solche Form haben, dafs selbst ein theilweises Abheben des Mantels nicht leicht ausführbar ist, z. B. beim Gufs von Statuen, trägt man auf den gebrannten Kern die Form in Wachsabgüssen auf. Das vom Künstler verfertigte Modell wird in Gyps abgegossen, und zwar verfertigt man so viel einzelne Gypsformen, als des Abhebens wegen nöthig sind. In die einzelnen Gypsformen giefst man das Wachs, und diese Wachsabgüsse trägt man auf den Kern und setzt sie auf demselben zusammen, welches viel Vorsicht und Fertigkeit erfordert. Diese Wachsform wird mit sehr fein geschlämmten Thon, welcher mit etwas fein pulverisirtem Graphit gemengt ist, überpinselt, was man zehn bis funfzehn Mal wiederholt, nachdem man vorher jedes Mal den Ueberzug hat trocknen lassen, und umgiebt dann die Form mit einer stär-

keren Schicht Thon, welchen man mit Kuhhaaren untermengt. Wenn der Ueberzug hinreichend getrocknet ist, wird die Form so stark erhitzt, dafs das Wachs flüssig wird und unten durch eine Oeffnung abfliefst; darauf wird durch glühende Holzkohlen die Form vorsichtig und stark getrocknet und dann eingedämmt und abgegossen.

Kommen an Gegenständen blos einige Verzierungen vor, von denen der Mantel nicht abgehoben werden kann, so macht man diese von Wachs. Wenn man den Mantel abhebt, so bleiben diese einzelnen Verzierungen in demselben sitzen und werden vor dem Brennen desselben ausgeschmolzen.

Es ist aufserdem einleuchtend, dafs, wenn man das Modell und den Mantel in so viele Theile zertheilen will, dafs das Abheben möglich wird, man auch nach Art der gewöhnlichen Kastenförmerei beim Abgiefsen von Statuen verfahren kann, wie dieses auch in der That geschieht; die Ausführung eines Modells ist jedoch mit sehr grofser Schwierigkeit verbunden.

Das Putzen der Gufswaaren.

461. Durch Abschlagen mit Meifseln und Spitzhämmern und durch Abfeilen erhalten die Eisenwaaren die letzte Vollendung, welche der Förmer nicht hat erreichen können. Einige Gegenstände werden auch abgeschliffen, andere abgedreht und ausgebohrt. Feine Gufswaaren werden gefirnifst, indem man sie erhitzt, bis sie anfangen anzulaufen, dann mit Leinölfirnifs überpinselt, wozu man etwas Kienrufs hinzusetzt, und bei erhöhter Temperatur getrocknet, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln.

Das Emailliren der Kochgeschirre.

462. Die Kochgeschirre überzieht man inwendig mit einer Glasur. Die Gefäfse werden zuerst inwendig mit verdünnter Schwefelsäure vom Oxyd vollständig gereinigt, dann giefst man einen dünnen Brei hinein, welchen man durch Mahlen einer aus Borax und Quarz geschmolzenen Glasur mit etwas Feldspath und reinem Thon und Wasser bereitet, und den man durch Schwenken gleichmäfsig auf der blanken Oberfläche vertheilt, von der man

das Ueberschüssige zuletzt abfliefsen läfst. Auf diesen feuchten Ueberzug stäubt man die eigentliche Glasur, welche aus einem sehr feinen Gemenge von Feldspath, kohlensaurem Natron und Borax, wozu man, um eine weifse Glasur zu erhalten, Zinnoxyd zugesetzt hat, besteht (s. oben §. 287). Hiernach werden die Geschirre in einer Muffel so stark erhitzt, dafs die Glasmasse schmilzt. Auch werden die Kochgeschirre verzinnt.

Das Stabeisen.

463. Damit das Eisen für die gewöhnlichen Zwecke anwendbar sei, mufs die Kohle wenigstens bis auf $\frac{1}{2}$ p. C., der Kiesel bis auf $\frac{1}{4}$ p. C., der Phosphor so viel als möglich, und der Schwefel bis auf eine sehr kleine Spur abgeschieden werden. Die Eigenschaften des Eisens hängen theils von der Menge, welche an Kohle, Kiesel und Phosphor in demselben zurückbleibt, theils, wenn die Zusammensetzung dieselbe ist, von der Art und Weise, wie sie im Eisen enthalten und vertheilt sind, und theils von der Art ab, wie man dem Eisen seine Form gegeben hat, weil man das Stabeisen nicht durch Schmelzen, wodurch man eine gleichmäfsige Masse erhalten würde, sondern durch mechanische Bearbeitung einer zähen Masse erhält, durch die man, wenn vorher ungleich zusammengesetzte Substanzen darin enthalten waren, wie sorgfältig man sie auch zusammenkneten mag, nie eine gleichförmige Mengung hervorbringen kann. Bei der Darstellung des Stabeisens aus dem Roheisen ist daher sowohl der chemische, als auch der mechanische Procefs zu berücksichtigen.

Das Stabeisen wird aus Roheisen dargestellt.

464. Aus der Zusammensetzung des Roheisens ersieht man leicht, welche chemische Veränderungen dieses bei der Darstellung des Stabeisens erleiden mufs. Da es stets mehr Kohle als das Stabeisen enthält, so mufs ihm Kohle, wenn es mehr Kiesel enthält, Kiesel, und wenn es Phosphor und Schwefel enthält, so müssen ihm diese entzogen werden. Theils kann man durch gutes Rösten der Erze, theils durch den Schmelzprocefs

im Hohofen den Gehalt an Schwefel so wegschaffen, dafs er unschädlich wird, indem er als Schwefelverbindung in der Schlacke sich auflöst; eben so kann man den Phosphorgehalt, indem man graues Roheisen zu erzeugen sucht, sehr vermindern. Auch könnte man im Hohofen durch eine besondere Leitung des Schmelzprocesses das Roheisen so darstellen, dafs die Gewinnung des Stabeisens dadurch erleichtert wird; man könnte z. B. im Hohofen schon ein weifses Roheisen mit geringem Kohlegehalt darstellen. Da aber, wegen der Schmelzbarkeit der Erze und der darin enthaltenen, für das Stabeisen schädlichen Bestandtheile, welche in dieses weifse Roheisen übergehen würden, dieser Procefs nur bei sehr wenigen Erzen ausführbar ist, so mufs man sich bei der Darstellung des Stabeisens nach dem Roheisen, wie es der Hohofen am besten liefern kann, richten.

Theorie der Stabeisendarstellung, des Frischprocesses.

465. Erhitzt man Kohleneisen oder Kieseleisen mit oxydirtem Eisen und findet eine vollkommene Berührung dieser Verbindungen Statt, so bildet sich reines Eisen und Kohlenoxydgas, welches entweicht, oder Kieselsäure, welche sich mit Eisenoxydul zu kieselsaurem Eisenoxydul, $\dot{F}e^3\ddot{S}i$, verbindet; ist Ueberschufs von oxydirtem Eisen vorhanden, so bildet sich ein Subsilicat von Eisenoxydul, $\dot{F}e^6\ddot{S}i$, und Eisenoxydoxydul. Erhitzt man das Silicat von Eisenoxydul, $\dot{F}e^3\ddot{S}i$, mit Kohleneisen, selbst bis zur Rothglühhitze, so wirkt es nicht auf letzteres ein; so wie man auch Kohle mit jener Verbindung bis zu dieser Temperatur erhitzen kann, ohne dafs eine Einwirkung Statt findet. Steigert man jedoch die Temperatur noch höher, so findet eine Reduction des Eisens Statt; nimmt man dagegen das Subsilicat, so wird bei der Rothglühhitze die Hälfte des Eisenoxyduls reducirt, indem Kohlenoxydgas entweicht und das Silicat zurückbleibt.

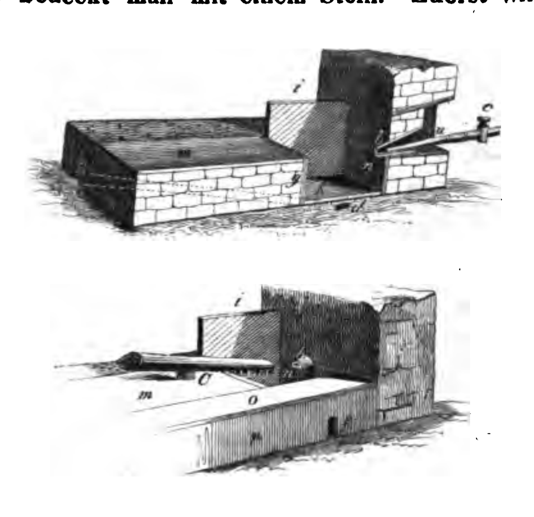
Auf diesem Verhalten des oxydirten Eisens zum Roheisen beruht die Darstellung des Stabeisens, sowohl

in den gewöhnlichen Frischheerden, als in den Feinfeuern und Flammenöfen (Puddlingsöfen), indem man auf Kosten der atmosphärischen Luft einen Theil des Roheisens oxydirt und das oxydirte Eisen mit dem Roheisen in die innigste Berührung bringt. Wenn eine Roheisensorte auch keinen oder wenig Kiesel enthält, so kommt dadurch, dafs das Roheisen in Sand gegossen und daher stets mit einer starken Rinde von Sand überzogen wird, ferner bei Frischfeuern auch durch die Kohlen Kieselsäure in den Heerd, so dafs stets Verbindungen von Eisenoxydul mit Kieselsäure gebildet werden.

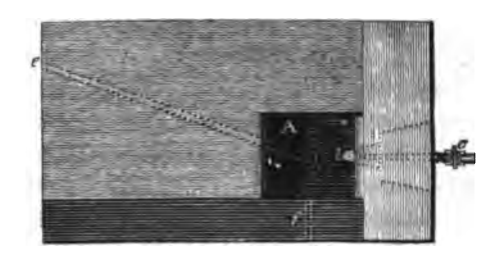
466. Bei der deutschen Frischarbeit kommen fast alle Operationen vor, die bei den andern sich oft nur einzeln zeigen. Die Beschreibung dieser Methode, die man auch am häufigsten zu beobachten Gelegenheit hat, giebt daher zugleich auch einen Aufschlufs über die andern und verdient defshalb hier angeführt zu werden.

Der Frischheerd.

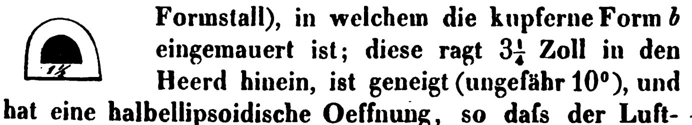
Der Feuerraum ist bei dieser Arbeit vierkantig und wird durch eiserne Platten (Zacken) gebildet. Der Boden desselben wird aus Lehm gestampft, worin man eine Grube *d* macht, zu welcher die Rinne *ed* führt; die Grube bedeckt man mit einem Stein. Zuerst wird der



Formzacken *n* und der Gichtzacken *g*, und dann der

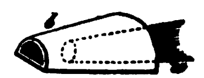


Aschenzacken *i* und der Schlackenzacken *f* hineingestellt; hierauf legt man den Boden *k* hinein, 9 Zoll tiefer als die Oeffnung der Form *b*. Der Aschenzacken *i* und der Gichtzacken *g* machen mit der Platte *k* einen stumpfen (von 93°), der Formzacken *n* aber einen spitzen Winkel. Der Aschenzacken ist 12 Zoll höher als die andern; gewöhnlich giebt man ihm jedoch dieselbe Höhe und stellt eine Platte von 12 Zoll Höhe darauf, um das Zurückfallen der Asche zu verhindern und um die Kohlen zusammenhalten zu können. An dem Gichtzacken *g* liegt eine etwas nach dem Heerde geneigte Platte *m*, auf welcher das Eisen in den Heerd eingeschoben wird, und vorn auf dem Heerde liegt die eiserne Platte *o*, welche auf der eisernen Platte *r* ruht. Der Schlackenzacken ist entweder mit Löchern durchbohrt, oder er fehlt, und dann ist ein nach der Oeffnung *f* sich verengernder Kasten unter der Platte *o* eingemauert, damit man mit einem Spiefs durch die Oeffnung *f* nach allen Stellen des Heerdes kommen kann. Der leere Raum unter der Platte *o* wird mit Kohlenlösche gefüllt; die Oeffnung *f* dient zum Ablassen der Schlacke. Die Entfernung des Formzackens vom Gichtzacken beträgt 24 bis 26 Zoll. Auf dem Formzacken *n* ruht ein eiserner Kasten (der



Formstall), in welchem die kupferne Form *b* eingemauert ist; diese ragt $3\frac{1}{4}$ Zoll in den Heerd hinein, ist geneigt (ungefähr 10°), und hat eine halbellipsoidische Oeffnung, so dafs der Luft-

strom mehr nach den Seiten ausgebreitet wird und in den Heerd hineinbläst. Die Neigung der Düse *u* kann man verändern und den Windstrom, welchen sie vom Gebläse erhält, durch den Hahn *c* reguliren.



Das Einschmelzen des Roheisens.

467. In diesen vierkantigen Raum werden Kohlenlösche, welche, damit sie zusammenhält, ein wenig angefeuchtet wird, und kleine Kohlen so hineingebracht, dafs sie den Feuerraum begrenzen. Das Roheisen, welches man in Platten (Gänze) von 9 bis 10 Zoll Breite, $1\frac{1}{2}$ bis 3 Zoll Dicke und 6 bis 8 Fufs Länge, oder in ähnlichen Formen, vom Hohofen erhält, wird auf die geneigte Fläche *m* gelegt, so dafs an der vorderen Kante der Platte der Windstrom sich bricht. Der Heerd wird voll Kohlen geworfen, das Gebläse angelassen und die Masse, so wie sie abschmilzt, in den Feuerraum gerückt, so dafs ihre vordere Kante stets 8 Zoll von der Form entfernt bleibt. Kleine einzuschmelzende Stücke legt man auf diese Platte. Gewöhnlich werden 3 Centner eingeschmolzen, was ungefähr $3\frac{1}{2}$ Stunde dauert, wobei der Heerd ganz mit Kohlen angefüllt ist. Den Raum oberhalb des Roheisens benutzt man zum Erhitzen des gefrischten Eisens, welches man während des Einschmelzens ausschmiedet. Das Roheisen, welches von der Luft getroffen wird, schmilzt und oxydirt sich, Eisenoxydulsilicat bildet sich, und Kohle wird, wie angeführt ist, dem Eisen entzogen; das flüssige Eisenoxydulsilicat wird, indem man das Schlackenloch *f* von Zeit zu Zeit öffnet, 5 Mal abgelassen, doch so, dafs stets etwas davon zurückbleibt. Ist das Einschmelzen vollendet, so läfst man noch eine halbe Stunde den Wind einblasen, welcher oxydirend wirkt. Wie der Arbeiter sich in den einzelnen Fällen helfen kann, folgt aus der Theorie der Entkohlung des Eisens. Ein Eisen, welches breiigt wird, ehe es schmilzt, bleibt mit einer gröfseren Oberfläche länger dem Windstrom ausgesetzt, als ein Eisen, welches gleich flüssig wird; ein solches Eisen mufs man daher

der Form näher rücken, und diese mufs man mehr stechen lassen, damit die Luft auf die niedergeschmolzene Masse stärker wirken kann; den Heerd mufs man hierbei nicht so tief machen; auch kann der Arbeiter Theile, welche noch nicht hinreichend entkohlt oder roh sind, dem Windstrom aussetzen. Dieser Theil des Processes ist gut gelungen, wenn sich die niedergeschmolzene Masse mit einer Eisenstange wie ein Teig anfühlen läfst; wo sie flüssiger ist, hat sie noch zu viel Kohle, und wo sie fester ist, ist sie zu stark entkohlt.

Das Rohaufbrechen.

468. Nach dem Niederschmelzen wird das Gebläse abgesperrt, die Masse, welche den Heerd füllt, von Kohlen gereinigt, in die Höhe gehoben, wobei die Schlacke abfliefst, und in drei bis vier Theilen aus dem Heerd herausgebrochen; dann wird der Heerd wieder mit Kohlen gefüllt. Zuerst werden die Stücke, welche dem Gichtzacken *g* zunächst lagen, dem Windstrome ausgesetzt, und zuletzt derjenige Theil, welcher beim Formzacken lag, also früher am meisten dem Luftstrom zugekehrt folglich auch am meisten entkohlt war. Wenn das Eisen niedergeschmolzen ist, so ist der Heerd mit einem Haufwerk von Kohle, schon ziemlich stark entkohltem Eisen und Schlacke angefüllt; während des zweiten Niederschmelzens wird nämlich keine Schlacke abgelassen.

Das Gaaraufbrechen.

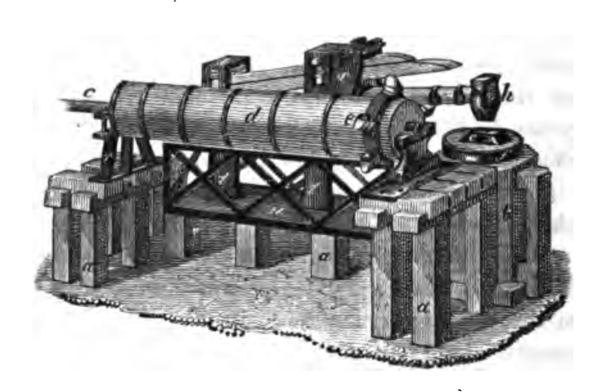
469. Dieses Haufwerk hebt der Arbeiter nun in die Höhe, füllt den leeren Raum, welcher entsteht, mit den in dem Heerde befindlichen glühenden Kohlen, schüttet frische Kohlen darauf, und schmilzt bei verstärktem Windstrom, folglich bei höherer Temperatur, die Masse nieder. Das Eisen wird halbflüssig, die flüssige Schlacke trennt sich davon, und der Entkohlungsprocefs ist, wenn alles niedergeschmolzen ist, vollendet. Alle im Heerde noch etwa vorhandenen getrennten Stücke werden an die niedergeschmolzene Masse, welche man den Deul nennt, angeschweifst (angeklebt), und der Deul dann aus dem Heerde herausgehoben, auf den Boden der Hütte geworfen, von allen Seiten beklopft, und darauf

unter den Hammer gebracht. Der Heerd wird alsdann gereinigt. Von der Schlacke, welche sich beim letzten Niederschmelzen bildet, läfst man einen Theil im Heerde zurück, einen andern Theil setzt man beim Einschmelzen zu; sie ist ein Subsilicat und wirkt also entkohlend. Eben so wird der Hammerschlag (oxydirtes Eisen), welcher beim Ausschmieden des Eisens sich bildet, auch als Zusatz im Heerde benutzt. Ist die untere Heerdplatte zu heifs geworden, so läfst man Wasser, um sie abzukühlen, durch den Kanal *ed* in die Vertiefung *d* herunterfliefsen, ehe man das neue Einschmelzen beginnt.

Man hat diese offenen Heerde mit Mauern eingeschlossen, um die Wärme, welche sonst verloren ging, zu benutzen, theils um Röhren, die nahe über dem Heerde selbst liegen, zu erhitzen, theils hat man die entweichende Flamme in einen Canal geleitet zum Anheitzen des Roheisens. Durch die erhitzten Röhren hat man die Luft vom Gebläse geleitet und diese alsdann in den Frischheerd geführt.

Der Aufwerfhammer.

470. Der Hammer *h*, unter welchen der Deul gebracht wird, mufs 3 bis 4 Centner wiegen, damit er eine grofse Kraft bei langsamer Bewegung ausüben kann. Die Welle *d*, welche mit einem Wasserrade in Verbin-

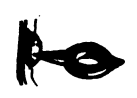


dung steht, hebt den Hammer durch die sechs Daumen *e*,

die in dem Hebekranz eingekeilt sind. Die Zapfen dieser Welle ruhen auf sehr starken Lagern, welche wiederum auf Ständern *a*. die sehr fest eingerammt werden, befestigt sind. Für den Ambofs wird auf eingerammten Pfählen



der Ambofsstock, welcher 6 Fufs lang ist und 3 Fufs im Durchmesser hat, befestigt und in die Hüttensohle so tief eingegraben, dafs er $1\frac{1}{2}$ Fufs herausragt; in demselben wird ein eisernes Gehäuse (Chabotte) befestigt, worin der Ambofs *o* eingekeilt wird. Der Hammer *h* wird auf einen hölzernen Stiel (Helm) aufgekeilt, und zwar so, dafs seine Bahn mit der des Ambosses parallel ist; dieser Stiel ist in einer Hülse eingekeilt, welche sich vermittelst zweier Zapfen in den eisernen Säulen *s* bewegt. Da es insbesondere beim Ausschmieden des Eisens darauf ankommt, rasche und wirksame Schläge zu geben, so würde,



wenn die Bewegung der Welle bis zu einem bestimmten Punkt beschleunigt wird, der Hammer nicht auf den Ambofs, sondern der Stiel desselben auf die Daumen fallen. Um den Hammer rasch wieder zurück zu bewegen, ist daher ein Prellholz *g* (der Reitel) in den Säulen *s* und *s* eingekeilt; wenn der Hammer etwa 9 Zoll von den Daumen in die Höhe geworfen ist, so schlägt er gegen dieses Holz, welches, vermöge seiner Elasticität, mit derselben Geschwindigkeit, welche der Hammer beim Anschlagen hat, ihn wieder zurückwirft. Ein solcher Hammer ist für die Frischfeuer am zweckmäfsigsten.

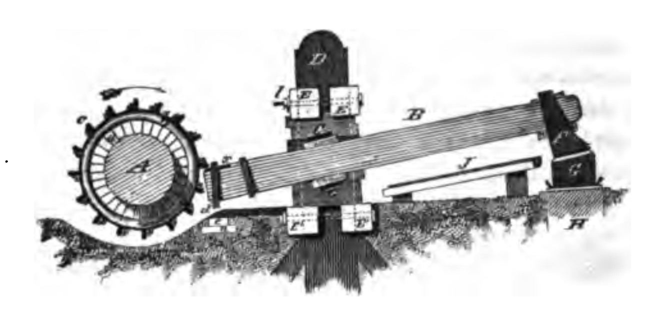
Das Ausschmieden des Deuls

471. Unter dem Aufwerfhammer, indem er langsame Schläge macht, wird der Deul von allen Seiten so zusammengeprefst, dafs die Schlacke theils herausfliefst, theils so stark herausgequetscht wird, dafs sie nach allen Seiten herumspritzt; dann wird der Deul vermittelst eines Messers (Setzeisen) in 4 bis 6 grofse Stücke (Scher-

bel) zerschnitten, welche während des Einschmelzens zu Stäben ausgeschmiedet werden. Von 100 Theilen Roheisen erhält man 73 bis 75 Theile Stabeisen. Die weitere Verarbeitung des Stabeisens geschieht entweder unter Schwanzhämmern, oder, wenn es die Form des Gegenstandes erlaubt, unter Walzwerken, wie ich es späterhin anführen werde.

Der Schwanzhammer.

472. Bei einem Schwanzhammer geschieht das Aufschlagen der Daumen *c* der Radwelle *A* auf der dem



Hammer *F* entgegengesetzten Seite des Hammerstiels *B*. Auf einer Welle *A* nämlich ist der eiserne Kranz *b* vermittelst hölzerner Keile *aa* aufgekeilt, und in diesem wiederum die Daumen *c*, welche auf das kürzere Ende des Hammerstiels *B* aufschlagen. Der Hammerstiel ist in der Hülse *C* eingekeilt, deren Zapfen in Lagern liegen, welche gegen die Pfeiler *D* drücken und an den Querbalken *E* angekeilt werden. Vorn auf dem längeren Ende des Stiels ist der Hammer *F* aufgekeilt; ebenso ist der Ambofs *G* in dem Hammerstock *H* eingekeilt. Um das rasche Nieder-



schlagen des Hammers auf den Ambofs zu bewirken, schlägt der Ring *d* auf das Eisenstück (Preller) *e*, welches auf dem Holze (Prellklotz) *n* liegt, so dafs durch die Elasticität dieser Stücke und des Hammerstiels der Hammer mit der Geschwindigkeit, mit welcher er aufschlägt, zurückgeworfen wird.

Der Schwanzhammer ist von besonderer Wichtigkeit, wenn man gröfsere Gegenstände, wozu die Menschenkraft nicht ausreicht, oder zu langsam wirkt, oder zu kostbar ist, auszuschmieden hat, z. B. Sensen, Pflugscharen und andere Gegenstände dieser Art. Für Gegenstände von bedeutender Länge dient die Platte *J* als Unterlage. Da man Ambofs und Hammer durch Keile befestigt, so kann man sie leicht gegen andere vertauschen, und für Gegenstände von verschiedener Form, z. B. für runde Stäbe, Hammer und Ambofs mit einem Gesenke (Vertiefungen) anwenden: auch kann man beiden eine geneigte Lage geben, oder sie so legen, dafs ihre Bahn schief gegen die Richtung des bewegten Hammerstiels liegt.

Puddlingsprocefs.

473. Das meiste Roheisen, in England fast alles, wird mit Coaks bei einer hohen Temperatur dargestellt; die Holzkohlen sind dort und in einigen andern eisenreichen Gegenden zu theuer, um sie zur Stabeisendarstellung anzuwenden. Da man aufserdem wegen der Beimengungen der Steinkohlen, hauptsächlich wegen des Schwefelkieses derselben eine unmittelbare Berührung der Steinkohlen oder der daraus dargestellten Coaks mit dem Eisen vermeiden mufs, so entkohlt man in solchen Gegenden das Roheisen in Flammenöfen.

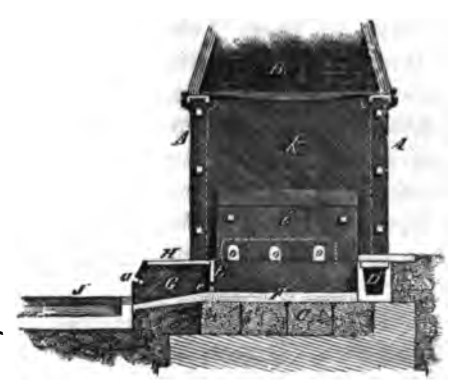
Darstellung des Feineisens.

474. Da dieses Roheisen Kiesel, und zwar gewöhnlich über 1 p. C., enthält und dieser Kieselgehalt die Ursache ist, dafs es aus dem festen Zustande bald in den flüssigen übergeht, was, da im Flammenofen das Eisen am besten im breiartigen Zustande entkohlt wird, eine für diesen Procefs unvortheilhafte Eigenschaft ist, so entzieht man dem Eisen diesen Kieselgehalt, indem

man es in einem Feinheerde unter starkem Einströmen von Luft niederschmilzt.

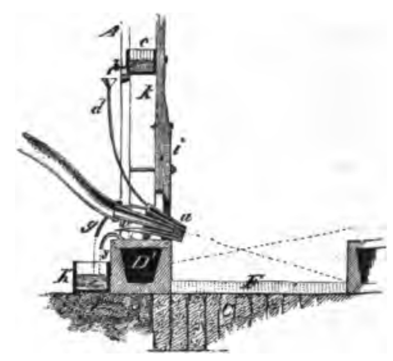
Beschreibung des Feineisenfeuers.

475. Dieser Heerd ist vierkantig. Der Boden *C* besteht aus feuerbeständigen Steinen, worauf eine Sohle von Sand *F* gestampft wird; die Seiten werden durch drei Kasten *D D' D''* und die Platte *E* (die Abstichplatte) gebildet. Die Kasten sind aus Eisen gegossen; ist die eine Wand durch die Hitze zerstört, so kann man sie umkehren. Auf der Platte *E* und den Seitenplatten *k* ruht die Deckplatte *H*. Die Seitenplatten *G* haben einen Einschnitt, in welchem

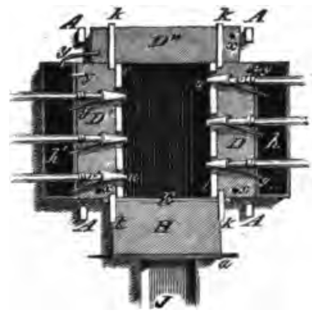




Verticaler Durchschnitt durch die Länge des Heerdes.



Verticaler Durchschnitt durch die Form *u*.



Horizontaler Durchschnitt oberhalb der Formen.

ein runder Stab *a* ruht; auf diesen legt man die Stange, mit welcher man das Stichloch *e* öffnet, wenn man das Eisen und die Schlacke abfliefsen lassen will. Der Rauchfang *B* ruht auf vier eisernen Ständern *A*, welche in zwei eiserne Platten eingelassen sind, die man im Fundament eingemauert hat. An die Ständer *A* sind mit Bolzen die beiden einander gegenüberstehenden Platten *K* befestigt, welche

unten einen Ausschnitt haben, und an die gleichfalls mit Bolzen die Platten *i* befestigt sind. In den Oeffnungen *o* dieser Platten liegen die Formen *u*; diesen kann man leicht vermittelst des Handgriffs *v* die richtige Stellung geben, so dafs der Wind der einen Düsenreihe nach der entgegengesetzten Ecke, und der der andern nach der Mitte des entgegengesetzten Kastens gerichtet ist. Die Oeffnungen der Düsen und Formen sind rund. Damit die Wände des Heerdes und die Formen durch die Hitze nicht zu sehr leiden, werden sie durch fliefsendes Wasser abgekühlt, welches aus dem Kasten *c* theils durch das Rohr *d* in die Zwischenräume der beiden Formwände geleitet wird und durch das Rohr *g* wieder in den Kasten *k'* abfliefst, theils durch das Rohr *x* in die Kasten *D D' D''*, und aus diesen durch das Rohr *y* gleichfalls in den Kasten *k'* fliefst.

Das Einschmelzen des Roheisens im Feinheerd.

476. Der Heerd wird mit Coaks gefüllt, und auf diese 18—20 Centner Roheisen in Stücken von $\frac{1}{4}$ Centner gelegt, über welche man Coaks aufthürmt. Wenn nach einer Viertelstunde, nachdem man das Feuer angelegt hat, die Coaks allenthalben in Brand gerathen sind, läfst man das Gebläse wirken, und ersetzt fortdauernd die niedersinkenden Coaks durch neue. Der Procefs ist in 2—$2\frac{1}{2}$ Stunden vollendet. Durch die Oeffnung *e* läfst man alsdann das Metall und die Schlacke in die eiserne Form *J*, welche an dem einen Ende mit Sand verstopft ist, fliefsen. Das Metall enthält noch 1,5—2 p. C. Kohle und $\frac{1}{2}$ p. C. Kiesel; der Abgang beträgt 10—12 p. C. Die Schlacke besteht aus Kieselsäure, verbunden mit Eisenoxydul und andern Basen, und enthält aufserdem noch den gröfsten Theil des Phosphors des Eisens als phosphorsaure Verbindung; das Roheisen hat demnach fast seinen ganzen Kieselgehalt und einen Theil seines Kohlengehalts abgegeben. Je nachdem die Operation verschiedentlich geleitet wird, erreicht man mehr oder weniger die vortheilhafteste Grenze. Das Eisen sieht stets weifs aus; auch ist es zuweilen körnig, zuweilen faserig-krystallinisch, mit Eisen von körnigem Gefüge untermischt;

häufig ist es auch blasig. Ehe es schmilzt, wird es breiig. Erhält man aus dem Hohofen ein Eisen von dieser Beschaffenheit, welches sehr wenig Phosphor und Kiesel enthält, und, ehe es flüssig wird, in einen breiigen Zustand übergeht, so kann man es, wenn es auch mehr Kohle als das Feineisen enthält, sogleich in den Puddlingsofen bringen, ohne damit diese Vorbereitung vorzunehmen.

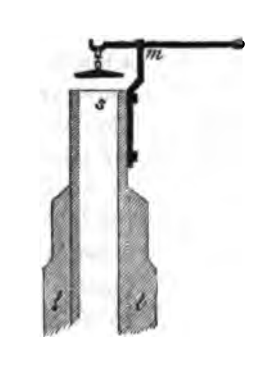
Der Puddlingsofen.

477. Der Puddlingsofen ist ein Flammenofen; häufig hat er nur einen Heerd, doch ist es vortheilhaft, in einem zweiten kleinern *B* das Eisen erst vorzuwärmen. Er wird der grofsen Hitze halber, welche man darin hervorbringen mufs, stark ausgedehnt, und sehr zweckmäfsig deswegen ganz mit eisernen Platten umgeben, die durch Anker und Ankerplatten fest zusammengehalten werden. Der innere Theil der beiden Ofengewölbe und der Seitenwände, die beiden Brücken *de*, die Schlackengrube *b*, die Sohle des kleinen Heerdes *B* und das Innere des Schornsteins, also alle die Theile, welche der stärksten Hitze ausgesetzt sind, werden aus feuerbeständigen Theilen gemauert. Der Schornstein *s* mufs ungefähr eine Höhe von 50 Fufs haben und oben dicht mit mit einer Klappe verschlossen werden können. Der Puddlingsheerd *A* ist rund herum durch einen vierkantigen hohlen, eisernen Kasten *c* gebildet, in welchen atmosphärische Luft unter den Rost hinein- und durchströmen kann, um ihn kalt zu erhalten. Auf dem Vorsprung des untern Theils dieses Kastens ruht die Heerdplatte *a*, an welche der gröfsern Festigkeit wegen zwei bogenförmige Platten übers Kreuz unten angegossen sind. Diese können von unten durch ein Gemäuer unterstützt werden; auch unter die Heerdplatte kann die Luft frei zutreten, damit sie abgekühlt werde. Auf die Heerdplatte *a* stampft man eine Decke von Frischschlacken *f*, zu welchen man Hammerschlag hinzusetzt. Dieser Heerd wird so stark erhitzt, dafs die Masse zusammenbackt und man die Oberfläche derselben glatt streichen kann. Durch die Einsatzthür *l* legt

Das Einlegen.

man das kalte Feineisen zuerst auf den Heerd *B*, wo es,

während man im Heerde *A* arbeitet, vorgeheitzt wird und wenn in jenem die Arbeit vollendet ist, so wird es in denselben herübergetragen und in kleine Haufen gelegt; man verschliefst alsdann die Einsatzthür und steigert die Hitze, indem man die Klappe öffnet. In der Einsatzthür *K* ist ein kleines Loch, um in den Ofen hineinsehen zu können, angebracht, welches man mit einem Thon-



Verticaler Durchschnitt.

Grundrifs nach der punctirten Linie.

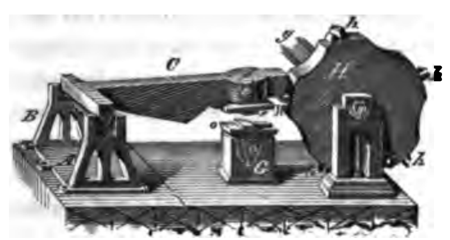
Vordere Ansicht.

propf verschliefst, und unten in derselben ist eine verschliefsbare gröfsere Oeffnung, durch welche die Werkzeuge des Arbeiters hindurchgehen, so dafs es nicht nöthig ist, die grofse Thür zu öffnen. Sobald der Arbeiter bemerkt, dafs das Eisen anfängt breiig zu werden, so breitet er es aus, indem er es fortdauernd herumrührt (*puddle*), und wendet es, damit es stets der Luft eine neue Oberfläche darbietet, und das gebildete oxydirte Eisen oder Subsilicat mit dem Kohleneisen innig gemengt wird. Während dieser Arbeit wird die Klappe etwas verschlossen und die Kohlen werden weggenommen. Aus dem breiigen (kochenden) Eisen entwickeln sich fortdauernd Gasblasen, welche mit blauer Flamme verbrennen, Kohlenoxydgas nämlich. Enthält das Eisen zu viel Phosphor, so erhitzt man es auf einem etwas vertieften Heerde bis zum vollständigen Schmelzen und trägt ein Gemenge von 1 Th. Braunstein und 2 Th. Kochsalz, welches mit Thon zu Kugeln geformt ist, nach und nach ein. Gegen das Ende hört die Entwickelung des Kohlenoxydgases auf, das Eisen wird zäher und zuletzt sandig; dann steigert man die Hitze. Sobald das Eisen weifsglühend geworden ist, bildet, wie man Bälle aus feuchtem Schnee macht, der Arbeiter, indem er von dem Eisen über den Heerd rollt, 6 bis 7 Bälle (Luppen); den letzten Ball rollt er über alle die Stellen, wo er noch Eisen bemerkt. Die Schlacke, welche sich bildet, fliefst theils in die Schlackengrube *b*, theils wird sie durch die Oeffnung *n* abgestochen. Die eigentliche Fischarbeit ist in $\frac{3}{4}$ Stunden vollendet, die ganze Operation dauert etwas länger als 2 Stunden und ungefähr 3 Centner Roheisen werden auf einmal verarbeitet. Um das Eisen so viel als möglich von der Schlacke zu reinigen, setzt man es, wenn die Bälle gebildet sind, einer sehr starken Hitze aus und bringt den Ball unter den schweren Hammer *C* (Stirnhammer), der durch die Daumen *h* des Rades *H*, welches durch die Welle *g* mit einem Wasserrade oder einer Dampfmaschine in

Das Herumrühren.

Das Entfernen des Phosphors.

Wie man die Bälle bildet,

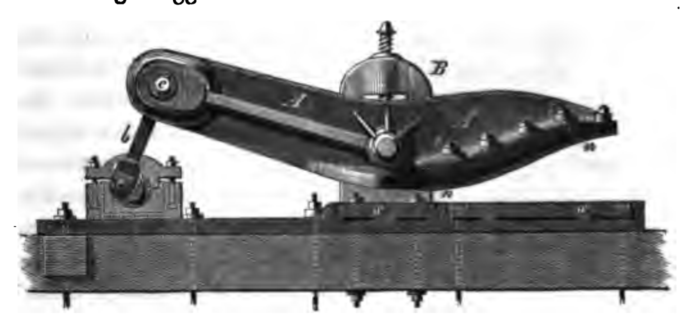


Verbindung steht, gehoben wird. Die flüssige Schlacke wird, indem man den Hammer zuerst sehr langsam wirken läfst, aus dem Eisen herausgeprefst und das Eisen zusammengeschweifst, so dafs man parallelepipedische Stücke erhält, welche sogleich unter dem Walzwerke verarbeitet werden.

und diese unter dem Hammer behandelt.

478. Statt des Stirnhammers wendet man jetzt fast allgemein eine Presse an. Sie besteht aus einer Welle und 2 Armen *AA*. Die Welle liegt in 2 Lagern und diese sind in Ständern *B* befestigt, wovon der eine in der Zeichnung weggelassen ist. Am Ende des einen Armes ist

Das Quetschwerk



eine Stange *b* vermittelst des Zapfens *c*, um den sie sich drehen kann, befestigt, und durch sie wird vermittelst eines Krummzapfens, welcher durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt wird, der Arm auf und niederbewegt. An die untere Fläche des andern Armes ist durch die Schrauben *ii* eine Platte aus Stabeisen *nn* befestigt. Beim Heruntergehen nähert sich dieser Arm der Platte *ss*, und zwar vorn weniger als hinten. Die Presse sowohl als die Platte, worauf sie ruht, bestehen aus Gufseisen und sind vermittelst Bolzen auf ein hölzernes Fundament, welches sehr solide sein mufs, befestigt. Die

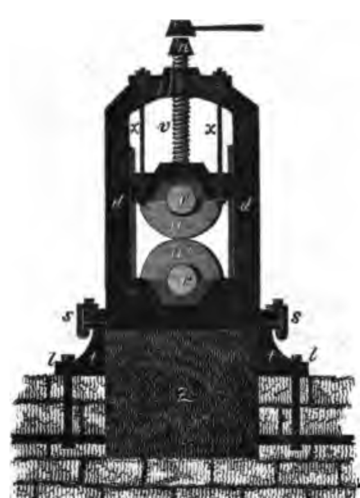
dient statt des Stirnhammers

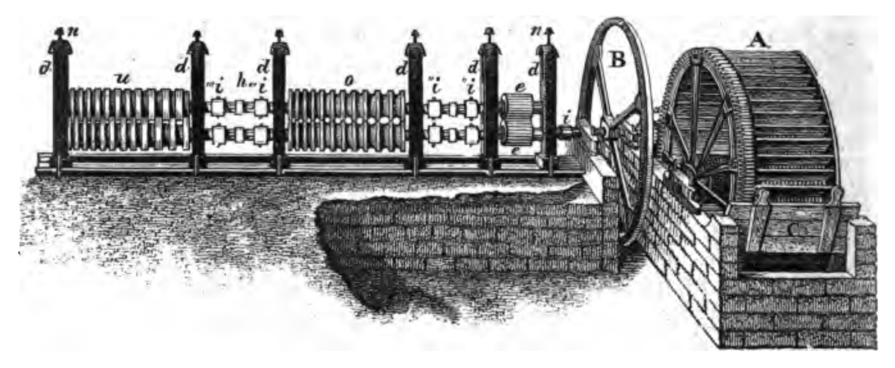
und pflegt diesem vorgezogen zu werden.

Bälle des Stabeisens werden sogleich aus dem Ofen heifs unter die Presse gebracht und je mehr man sie comprimiren will, nach und nach tiefer in die Presse hineingeschoben. Diese Pressen werden den Hämmern vorgezogen, weil die heftigen Schläge des Hammers dadurch vermieden werden und auf sie nicht mehr Kraft verwandt wird, als jedesmal zur Arbeit nöthig ist, während bei den Hämmern stets dieselbe Kraft angewandt werden mufs, um sie zu heben.

Das Walzwerk.

479. Für Walzwerke von einiger Gröfse wird in der Hütte ein gutes Fundament aufgemauert, in welchem man die eiserne Platte *yy* einmauert; auf dieses Gemäuer werden die Schienen *tt* aufgelegt und vermittelst der Bolzen *ll* an die untere Platte *yy* befestigt. Auf die Schienen werden die Ständer *dd* gestellt und vermittelst der gebogenen eisernen Platten *ss* so fest aufgeschroben, dafs sie unbeweglich sind. Da man aber manch-





mal die Walzen zu wechseln hat, so ist es nothwendig, dafs die Ständer leicht losgemacht und verschoben werden können. Die Zapfen *r* der eisernen Walzen *uu'* liegen in Lagern von Kupfer, damit si.h nicht Eisen auf Eisen reibt; auf der Walze *u'* ruht die Walze *u*, welche mit ihrem Zapfen *r* gleichfalls in einem kupfernen Lager *c* läuft, welches in das Eisenstück *f* eingelegt ist. Dieses Stück wird von den Stangen *xx*, welche durch Schrauben in die Höhe gezogen werden können, getragen, und durch die starke Schraube *v* mit einem Schlüssel so gestellt, dafs die Walze nicht in die Höhe gehoben werden kann. Die untere Walze wird durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt, und mit dieser ist die obere durch die Räder *ee* (Getriebe) verbunden, so dafs beide genau dieselbe Geschwindigkeit haben. Die Verbindung der Walzen mit diesen Rädern (die Kuppelung) geschieht durch Muffen *i i'' i'''*, welche über die Reifen der Verbindungsstücke herüber geschoben werden können; damit diese sich nicht verschieben, geht sowohl durch die Verbindungsstücke als durch die Muffen ein Loch, durch welches ein eiserner Stab (Splint) gesteckt wird. Um dem Walzwerk eine gleichförmige Bewegung zu geben, bringt man ein grofses Schwungrad *B* an, und wenn man Wasserkraft anwendet, ein groffes Wasserrad aus Gufseisen, dessen Rand mit Zähnen versehen ist, welche in die des Rades *a* eingreifen und so die Walzen bewegen. Je nachdem man das Brett *C*, welches man den Schützen nennt, höher oder tiefer stellt, fliefst mehr oder weniger Wasser auf das Rad *A*.

Das Vorwalzen zwischen den Luppenwalzen.

480. Die parallelepipedischen Stücke, Luppen, des gepuddelten Eisens läfst man zuerst durch die Luppen- oder Puddlings-Walzen gehen, von denen die Walzen *o* Luppenstreck- und die Walzen *u* Luppenschlicht-Walzen heifsen. Auf beiden Seiten der Walze steht ein Arbeiter; der Eine steckt das Eisen in die Oeffnung, der

andere fafst es, so wie es herauskommt, mit einer Zange, und giebt es dem ersten Arbeiter wieder zurück, welcher es alsdann in das nächstfolgende engere Loch steckt. Die letzten Löcher haben eine quadratische Form, so dafs die Stäbe, welche hindurchgegangen sind, eben so breit als dick sind. Diese Stäbe werden in dem zweiten Paar gewöhnlich nur dünner gewalzt, so dafs sie durch Löcher von derselben Breite, aber von abnehmender Höhe gehen. Man walzt sie gewöhnlich bis zu der Dicke eines halben Zolls und zur Länge von ungefähr 5—6 Fufs aus. Man nennt sie Rohschienen. Sie sind sehr ungleichartig, wie dies bei der Art, auf welche man sie erhalten hat, nämlich durch Zusammendrücken und Strecken von mehr oder weniger entkohlten Eisenstücken, auch nicht anders möglich ist. Um durch wiederholtes Zusammenkneten und Strecken sie homogener zu erhalten, zerschneidet man die Rohschienen in vier Stücke, legt sie auf einander und erhitzt diese Packete in einem Flammenofen, welcher ungefähr die Form des Puddlingsofens hat, bis zur starken Schweifshitze. Ein solches Packet bringt man sodann weifsglühend unter die Streck-Walzen des Grobeisenwalzgerüstes, bei dem man Quadratstäbe erhält, die alsdann zwischen den Schlichtwalzen weiter verarbeitet werden. Die Einrichtung des Grobeisenwalzwerkes ist im Uebrigen der des Luppenwalzwerkes ganz ähnlich. Bei diesem haben die Einschnitte, je nachdem man Stabeisen-Sorten von verschiedenen Formen erzielen will, verschiedene Form und Gröfse. Um festes Eisen zu erzeugen, walzt man sie zu flachen groben Stäben aus, zerschneidet diese wieder, legt sie mit zerschnittenen Rohschienen in Packete zusammen, die man nachher erhitzt und zu Stäben in der zur Verarbeitung nöthigen Form auswalzt. Die Walzen werden mit den Einschnitten gegossen, die Luppen-Walzen nur oberflächlich, die Grobeisen-Walzen aber sehr sorgfältig abgedreht. Die Länge einer Luppen-Walze beträgt 5 Fufs, ihr Durch-

Rohschienen.

Das Walzen zu Stäben zwischen den Grobeisenwalzen.

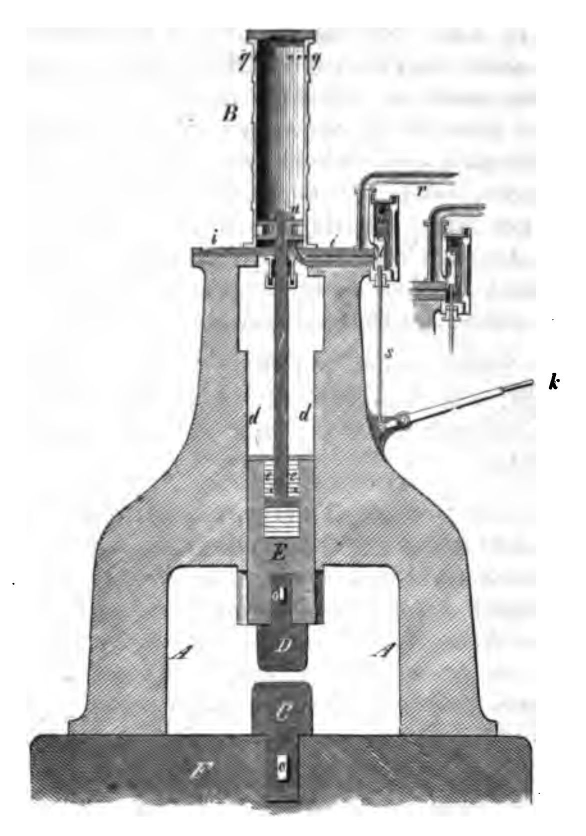
messer 1¼ Fuſs. Sie macht 25—30 Umdrehungen in einer Minute; ein Punkt ihrer Oberfläche legt also einen Weg von mehr als 100 Fuſs in der Minute zurück. Nach der Güte des Eisens kann man diese Geschwindigkeit verdoppeln und verdreifachen. Feinere Eisensorten, quadratische, runde und flache werden unter Feineisenwalzwerken weiter verarbeitet, die fast immer drei über einander liegende Walzen enthalten. Breite, dünne Stäbe (Bandeisen) werden unter schlichten hart gegossenen Walzen ohne Einschnitte ausgewalzt.

Bandeisen.

Die Stäbe werden auf diese Weise in der Form dargestellt, wie sie die Handwerker, der Grobschmidt, der Nagelschmidt u. s. w., zur weiteren Verarbeitung nöthig haben.

Der Dampfhammer.

481. Zur weiteren Verarbeitung des Stabeisens, besonders sehr groſse Stücke wendet man in neueren Zeiten mit groſsem Erfolg einen Hammer an, der durch Dampf selbst direct gehoben wird. In dem Cylinder *B* bewegt sich der Kolben *n* auf und nieder, durch die Stange *t* ist er mit dem groſsen guſseisernen Stück *E* verbunden, welches sich in Schlitten *dd* zwischen den Ständern *AA* auf- und nieder bewegt und in welches der Hammer *D* vermittelst des Splintes *o* befestigt wird. Der Amboſs *C* ist gleichfalls vermittelst eines Splintes *c* an die Unterlage *F* befestigt. An der Stange *s*, welche durch den langen Hebel *k* mit der Hand auf und nieder bewegt werden kann, ist der Schieber *l* befestigt. Dieser bewegt sich in einem Kasten und hat, wie bei den Schiebladenventilen der Dampfmaschinen nach der einen Seite einen hohlen Raum, der nicht mit dem Inneren des Kastens in Verbindung steht. Durch das Loch *u* strömt der Dampf in den Kasten. Ist der Schieber in die Höhe geschoben (wie in der kleinen Fig.) so strömt der Dampf unter den Kolben, hebt ihn sammt dem Hammer in die Höhe, die Luft aus *B* strömt durch die Oeffnungen *qq* aus, so daſs nur, wenn der Kolben beim Aufgehen diese

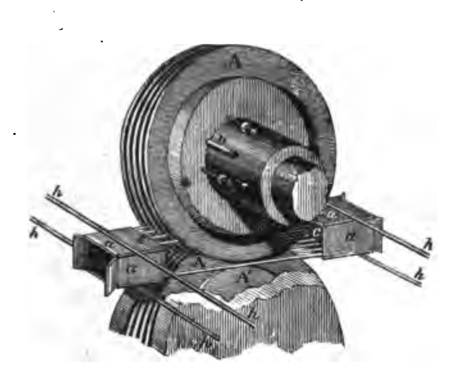


überschritten hat, die oberhalb derselben befindliche Luft wie eine Feder wirkt. Wird der Schieber heruntergezogen, so strömt der in *B* befindliche Dampf durch den hohlen Raum des Schiebers in das Rohr *r* und entweicht. Der Hammer fällt alsdann durch sein Gewicht herunter. Wenn man den Schieber, ehe der Hammer ganz heruntergefallen ist, wieder in die Höhe bewegt, so hebt sich der Hammer wieder, so dafs man ihn also an jedem beliebigen Punkte seines Falls, eben so wie an jedem beliebigen Punkte beim Steigen durch den Schieber aufhalten kann. Statt den Schieber mit der Hand zu bewegen, hat man sehr

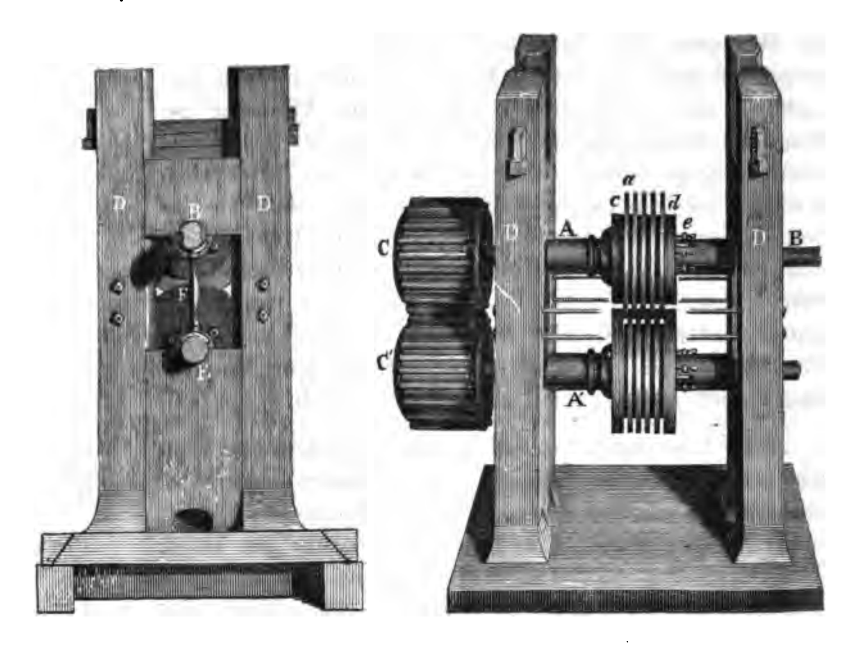
sehr sinnreiche Vorrichtungen getroffen, durch welche die Bewegung des Schiebers vermittelst des Dampfes ausgeführt wird, so dafs z. B. der Hammer in dem Augenblick, wo er durch den Schlag seine Wirkung gethan hat, wieder in die Höhe gehoben wird. Diese Vorrichtungen haben sich zwar schon als vorzüglich bewährt, sind aber besonders dadurch, dafs sie an dem Hammer selbst angebracht sind, häufig Reparaturen unterworfen. Da noch fortdauernd Verbesserungen an diesem Hammer gemacht werden und man wegen der grofsen Vorzüge, welche er besitzt, eifrig bemüht ist, seine Mängel zu verbessern, so sind hier jene Vorrichtungen noch nicht speciell angegeben worden.

Das Schneidewerk.

482. Eine schnelle Zertheilung in dünne Stäbe kann man vermittelst eines Schneidewerks erhalten. Auf ähnliche Weise, wie bei dem Walzwerk, liegen die Zapfen zweier Wellen *B* und *E* in Pfannenlagern, die mit einem Rade durch den Zapfen *B* in Verbindung stehen; durch die Räder *CC'* wird die Bewegung der einen Welle der andern ganz gleichmäfsig mitgetheilt. Auf jeder Welle ist ein Vorsprung *c*, welcher abgedreht wird, und an den man die Schneiden *A* und die Scheiben *A'* schiebt. Die Welle besteht aus Stabeisen, und die Schneiden und die Scheiben ebenfalls aus Stabeisen, welches man stark verstählt; beide müssen von gleicher Dicke und so sorgfältig abgedreht sein, dafs sie genau an einander passen. In beide, so



wie in die Welle, wird eine Rinne eingeschnitten, in welche man einen Bolzen *u* einsteckt, so dafs sie sich

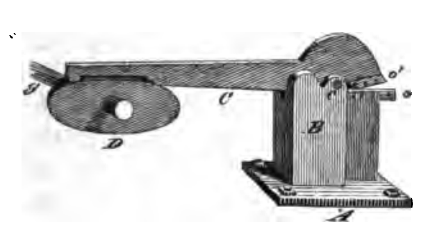


nicht auf der Welle herumdrehen können. Damit sie sich auf der Seite nicht verschieben, wird die Scheibe *d* mit Schrauben *e*, deren Mütter in der Welle befestigt sind, zusammen und an *c* angeprefst. Der Durchmesser der Schneiden beträgt gewöhnlich 10 bis 12 Zoll, der der Scheiben 6 bis 8 Zoll, und die Entfernung der Oberfläche der Schneiden von der der Scheiben $1\frac{1}{2}$ Zoll. Den Platten, welche man zerschneiden will, giebt man eine Breite von 5 Zoll; die Dicke richtet sich nach der Dicke, und die Anzahl der Schneiden und Scheiben nach der Breite, welche man den Stäben geben will. Will man z. B. Stäbe $\frac{1}{4}$ Zoll stark und $\frac{5}{9}$ Zoll breit verfertigen, so steckt man 5 Scheiben auf die obere und 4 auf die untere Welle, jede von $\frac{5}{9}$ Zoll Breite. Die eiserne Platte, welche man zerschneiden will, und die man vom Puddlingswalzwerk dicker als $\frac{1}{4}$ Zoll erhalten hat, erhitzt man in einem Flammenofen bis zur Weifsglühhitze, walzt sie

unter einem Walzwerk mit glatten Walzen zur Dicke von $\frac{1}{4}$ Zoll aus und schiebt die noch hinreichend heifse Platte sogleich ins Schneidewerk, und zwar durch den Kasten *aa*, welcher auf den Stäben *kk* ruht, wodurch sie genau an der richtigen Stelle in die Schneiden gelangt. Damit die zerschnittenen Platten nicht zwischen den Scheiben haften bleiben, liegen in den Zwischenräumen die Abstreifstangen *i*; so wie die zerschnittenen Stäbe aus dem andern Kasten *a* herauskommen, fafst man sie mit der Zange.

Die Eisenscheere.

483. Bei vielen Gelegenheiten, wenn man starke Eisenstangen oder Eisenblech ab- und entzwei zu schneiden hat, wendet man eine grofse Scheere an, deren Schneiden am besten aus Gufsstahl gemacht werden; die eine Schneide *o* (Backe) liegt fest und ist an den eisernen Ständer *B* angeschroben, die andere Schneide *o'* ist um die kleine Welle *c* beweglich; der längere Arm *C* derselben wird durch die ovale Scheibe *D*, welche vermittelst der Welle *g* mit einem Rade in Verbindung steht oder durch einen Krummzapfen, wie beim Quetschwerk, gehoben Ein Stab, 2 Zoll breit und eben so dick, wird von einer solchen Scheere mit Leichtigkeit zerschnitten.



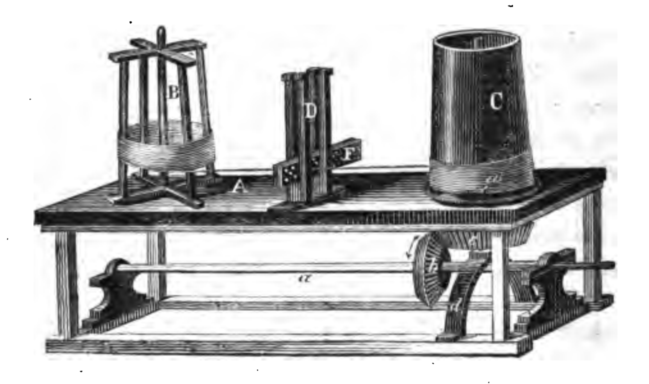
Die Drahtfabrikation.

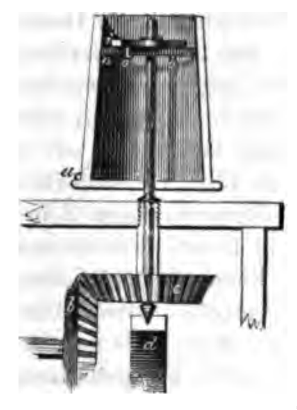
Der grobe Eisendraht wird unter

484. Zu Draht kann man natürlich nur Eisen anwenden, welches so zähe und fest ist, dafs es beim Aus ziehen nicht zerreifst. Je nachdem man den Draht zu verschiedenen Zwecken verwenden will, wählt man ein härteres oder weicheres Eisen; auch aus Stahl verfertigt man, so wie aus Eisen, Draht. Früher wandte man allgemein Zangen an, vermittelst welcher man durch Löcher den Draht zog; da aber durch die Zangenbisse der Draht fehlerhaft wird, so wendet man für die gröberen Sorten Walzwerke, und für die feineren Sorten Rollen an. Am

Walzen, zweckmäfsigsten pflegt man drei Walzen über einander zu legen und mit einander zu verkuppeln; in die Walzen sind, von der Gröfse an, wie man die Stäbe von dem Stabeisenwalzwerk erhält, bis zu der Gröfse, welche man dem Drahte geben will, Reifen mit allmählig abnehmender Gröfse eingedreht. Bei einem Durchmesser von 8 Zoll läfst man die Walze 250 Umdrehungen in der Minute machen, so dafs ein Eisenstück von einem Quadratzoll Querschnitt und 2 Fufs Länge in $\frac{2}{3}$ Minuten, indem es 10 Mal durch die Walze geht, zu einem Draht von $4\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser und von 20 Fufs Länge ausgestreckt wird, und noch glühend aus den Walzen kommt.

der feine vermittelst Zieheisen verfertigt. Will man Draht bis zur feinsten Sorte verfertigen, so wendet man Zieheisen an. Der Draht wird, wenn man ihn bis zu $4\frac{1}{2}$ Linien im Durchmesser ausgewalzt hat, ausgeglüht und dann gezogen. Für die gröberen Sorten wendet man Trommeln von 15 Zoll, und für die feineren von 8 Zoll Durchmesser an. Den ausgeglühten Draht legt man auf die Haspel *B*, welche sich um die in ihrer Mitte befindliche Stange leicht dreht; das eine Ende desselben, welches man zuvor vorn etwas zuspitzt, steckt man durch dasjenige Loch des Zieheisens *F*, dessen Durchmesser etwas kleiner als der des Drahts ist, befestigt ihn an den Haken *u* der Trommel *C*, und hebt die





Trommel (Leier) *C* mit der Hand in die Höhe so dafs der Haken *o* die Querstange *n* ergreift und herumführt, wodurch alsdann der Draht um *C* aufgewickelt und daher durch das Eisen *F*, welches in einer Spalte des Ständers *D* sich auf- und niederbewegen und so stellen läfst, dafs der Draht stets horizontal ist, gezogen wird. Ist der Draht dann vollständig durchgezogen, so wird der Haken *o* nicht mehr an der Querstange *n* durch den gespannten Draht festgehalten und die Trommel fällt herunter, wodurch die Verbindung mit der bewegenden Welle aufgehoben ist; der Draht wird alsdann von der Trommel heruntergenommen, auf die Haspel *B* gesteckt, seine Spitze wieder zugespitzt und durch dasjenige Loch, welches das zunächst kleinere ist, gesteckt und wieder durchgezogen. Das Herumdrehen der Trommel *C* wird durch die Stange *l* bewirkt, woran die Querstange *i* mit dem Haken *o* befestigt ist; sie endigt sich unten mit einer Spitze, welche auf der Unterlage *d* ruht. Etwas oberhalb dieser Spitze ist daran das Rad *c* befestigt, worin das Rad *b* eingreift, welches, so wie eine grofse Anzahl anderer ähnlicher Räder, wovon jedes eine Trommel treibt, an der horizontalen Welle *a*, die durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt wird, befestigt ist.

Die Zieheisen.

485. Die Zieheisen für gröbere Drahtsorten bestehen aus einer Stahl- und Eisenplatte, welche zusammengeschweifst sind, für feinere aus gehärtetem Stahl. Die Löcher in den Zieheisen für gröbere Sorten sind conisch , für feinere läuft der Conus in einen Cylinder aus, dessen Ränder man zuweilen ausschweift ; auch kann man harte Steine, Edelsteine, Rubine

z. B., welche man ausschleift, in die Zieheisen für Draht, welcher sehr sorgfältig gearbeitet sein soll, einsetzen. Von Zeit zu Zeit müssen die Drähte ausgeglüht werden, wozu man nur eine schwache Glühhitze anwenden darf, und sich sehr hüten mufs, dafs kein Glühspahn mit in die Ziehlöcher hineinkommt, weil sie dadurch verdorben werden. Gröbere Sorten Draht überzieht man daher mit einem Ueberzuge von Kalk und Lehm, wovon man ihn nachher leicht wieder reinigen kann; feinere Sorten werden in verschlossenen Cylindern geglüht. Beim Stahldraht, so wie bei den harten Eisensorten, mufs die Abstufung in der Gröfse der Löcher nicht so grofs sein, als bei den weichen Eisensorten.

Der Eisendraht wird, wie er durch den Drahtzug kommt, verkauft, er hat daher eine glatte Oberfläche und ist spröde. Der dünnste Eisendraht, welcher im Handel vorkommt, hat einen Durchmesser von $\frac{1}{166}$ Zoll; man nennt ihn Bleidraht.

Verfertigung von gewöhnlichem und verzinntem Eisenblech.

Eisenblech wird unter glatten Walzen verfertigt.

486. So wie das Stabeisen noch glühend aus den Walzen herauskommt, wird es unter der Scheere in die für die Gröfse der Bleche passende Stücke (Stürze) zerschnitten; diese werden rasch in einem Flammenofen stark erhitzt und dann zwischen zwei glatten Walzen so gestreckt, dafs die Axe der Walzen mit der Länge der Stäbe parallel ist. Viermal läfst man sie durch die Walzen gehen, welche man nach jedem Mal enger zusammenschraubt; dann werden sie in einem Glühofen, welcher oberhalb des Flammenofens aufgeführt ist, und worin sie vor der Oxydation sehr geschützt sind, erhitzt und unter ein zweites Walzenpaar, Hartwalzen, gebracht, welche sehr sorgfältig abgedreht und abgeschmirgelt sein müssen, damit die Bleche eine sehr glatte Oberfläche erhalten. Vom Oxyd werden sie durch Klopfen gereinigt; darauf noch einmal in grofsen Packeten erhitzt, und heifs, vermittelst einer Wasserpresse, zusammengeprefst und dann beschnitten. Die Einrichtung der Blechwalzwerke ist wie die der Puddlingswalzwerke, nur mufs

man, da durch das durchgehende Blech die obere Walze stets gehoben wird, durch Gegengewichte, welche man an den Zapfen *r* (s. oben §. 479.) derselben anbringt, das Herunterfallen derselben auf die untere verhüten. Früher und auch noch jetzt verfertigt man in einigen Gegenden Eisenbleche unter Hämmern, wobei sowohl viel Verlust an Eisen und Kohlen Statt findet, als auch viele Kosten durch die langweilige Arbeit verursacht und aufserdem die Bleche nicht vollkommen gleichmäfsig werden; für einige Zwecke, z. B. zu Dampfkesseln, können sie jedoch, ihrer grofsen Dichtigkeit wegen, den Walzblechen vorgezogen werden.

Verzinnung des Eisenblechs.

487. Die grofse Festigkeit und der wohlfeile Preis würden eine grofse Anwendung des Eisenblechs möglich machen, wenn nicht die grofse Verwandtschaft des Eisens zum Sauerstoff, die Leichtigkeit also, womit es von Säuren aufgelöst wird und womit es rostet, diese Anwendung sehr beschränkte; das Ueberziehen des Eisens mit Zinn, welches das Eisen vor dem Rosten schützt, ist daher von grofser Wichtigkeit. Das verzinnte Eisenblech läfst sich aufserdem durch Löthen zu verschiedenen Geräthschaften und Gegenständen leicht verarbeiten, und erhält durch einen Zinnüberzug ein schönes Ansehen und eine haltbare äufsere Oberfläche. Dieses Ueberziehen beruht darauf, dafs Zinn und Eisen eine grofse Verwandtschaft zu einander haben, und eine bestimmte Verbindung von Zinn und Eisen sich in jedem Verhältnifs im Eisen oder im Zinn auflöst.

Vorbereitung der Eisenbleche zur Verzinnung.

488. Um den Eisenblechen eine metallische Oberfläche zu geben, werden sie einige Minuten in verdünnte Salzsäure getaucht, und darauf in einem Glühofen, in welchen die atmosphärische Luft so wenig als möglich eindringen kann, bis zur Rothgluth erhitzt. Da man sie, um sie auf die Kante stellen zu können, etwas gebogen hat, so schlägt man sie nun zuerst gerade und läfst sie dann durch gut polirte Walzen unter starkem Druck gehen. Darauf läfst man sie einen halben Tag in durch Gährung sauer gewordenem warmen

Kleiwasser und darauf in verdünnter bis 38° erwärmter Schwefelsäure stehen, bis sie keine schwarzen Flecke mehr zeigen; dann werden sie mit reinem Wasser abgespült, gescheuert und in reinem Wasser, worin sie nicht rosten, aufbewahrt.

Das Verzinnen selbst.

489. Die Bleche kommen hierauf in die Verzinnungszimmer, in welchen mehrere vierkantige Kasten stehen, die in einem Heerde eingemauert sind und unten frei vom Feuer umspielt werden. Die Tiefe und Länge dieser Kasten richtet sich nach der Gröfse der Bleche (gewöhnlich sind diese 8 Zoll breit und 14 Zoll lang), und ihre Breite nach der Anzahl der Bleche, welche darin Platz haben müssen. Zuerst läfst sie der Arbeiter 1½ Stunden in der Talgpfanne 1 stehen, dann stellt er sie, ohne sie vom Talge zu reinigen, in die Zinnpfanne 2, welche so stark als möglich erhitzt wird, aber nicht die Temperatur erreichen darf, bei welcher der Talg sich entzündet. 1½ Stunden läfst man sie darin stehen, dann nimmt man sie heraus und stellt sie auf ein eisernes Gestell, damit so viel als möglich das überschüssig anhängende Zinn abtröpfelt. Darauf taucht der Arbeiter die Bleche in den Kasten 3, welcher aus zwei Abtheilungen besteht, wovon die eine mit verunreinigtem Zinn, die andere mit dem reinsten Zinn



gefüllt ist. In der ersten Abtheilung verweilen sie nur so lange, bis das an den Blechen anhaftende überschüssige Zinn geschmolzen ist. Dann nimmt der Arbeiter sie mit einer Zange heraus, reinigt sie von beiden Seiten mit einem Pinsel, und taucht sie in die andere Abtheilung, zieht sie aber gleich wieder heraus, wodurch sie einen schwachen Ueberzug vom reinsten Zinn erhalten, und stellt sie in die Talgpfanne 4. Wenn das Zinn in der zweiten Abtheilung eine Zeit lang benutzt ist, so kommt es in die erste, und daraus in die Verzinnungspfanne 2. In der Talgpfanne 4 sind eiserne Stifte angebracht, so dafs fünf

Bleche, ohne einander zu berühren, neben einander gestellt werden können. Ein Knabe nimmt aus diesem Kasten das Blech, welches am längsten darin gestanden hat, heraus, und der Arbeiter stellt sogleich ein anderes wieder hinein. Bei dem Verweilen in dieser heifsen Talgpfanne fliefst das überschüssig anhaftende Zinn theils ab, theils sammelt es sich, während man es auf einem Gestell über dem Kasten 5 erkalten läfst, am untern Rande; um diesen Zinnsaum wegzuschaffen, werden die Bleche in den Kasten 6 gestellt, welcher nur bis $\frac{1}{4}$ Zoll, also nur so hoch als höchstens dieser Saum geben kann, mit Zinn gefüllt ist. Sobald das Zinn am untern Rande geschmolzen ist, wird die Tafel herausgenommen; man giebt ihr mit einer Ruthe einen Schlag, wodurch das noch anhängende Zinn abfliegt, läfst sie erkalten und reinigt sie mit Kleie.

Verhalten des verzinnten Eisenblechs gegen Säuren.

Die Güte des verzinnten Eisenblechs hängt von der Schönheit der Eisenbleche, von der Reinheit des Zinns und von der Sorgfalt beim Verzinnen ab. Inwendig besteht das Blech aus gewöhnlichem Eisen, von welchem ein allmähliger Uebergang bis zur reinen Zinnfläche Statt findet, welche einen vollkommenen Spiegel zeigt; doch kann man auf derselben das Gewebe von Krystallen, woraus sie besteht, bei guter Beleuchtung bemerken und durch Auflösungsmittel deutlich sichtbar machen. Löst man nämlich Krystalle in Wasser oder andern Auflösungsmitteln auf, so findet der Angriff anders auf die Kanten als auf die Flächen, anders auf kleine Krystalle als auf grofse Statt, und daher rührt es, dafs, wenn man verzinntes Eisenblech mit verdünnter Salpetersäure überzieht, dieses ein perlmutterartiges Ansehen (*Moiré métallique*) erhält. Man kann auf verzinntem Eisenblech Figuren von verschiedenen Formen hervorbringen, indem man es entweder so stark erhitzt, dafs das Zinn schmilzt, und die Oberfläche an einzelnen Stellen durch Wasser u. s. w. rascher als an andern erkaltet, oder indem man mit einem erhitzten Löthkolben einzelne Stellen schmilzt; auf diese Weise kann man Namen und Zeichnungen auf-

Moiré métallique.

tragen. Ein Zusatz von $\frac{1}{2}$ p. C. Silber und 1 p. C. Kupfer zum Zinn bringen besondere Modificationen in den Figuren hervor. Als Aetzmittel wendet man am besten eine Auflösung aus 2 Th. Salzsäure, 1 Th. Salpetersäure und 3 Th. Wasser an, und wäscht die Oberfläche mit Wasser ab, damit sie vom Zinnoxyd vollständig gereinigt wird. Gegenstände, welche man aus diesem metallischen Moiré verfertigt, werden lackirt, und zwar wendet man gewöhnlich einen farbigen, z. B. grünen Lack an.

Der Stahl. Rohstahl, Cementstahl.

490. Der Stahl wird entweder aus Roheisen, welchem man einen Theil seiner Kohle entzieht, oder durch Cementation vom besten Stabeisen mit Kohle bereitet; den ersteren nennt man Rohstahl, deutschen Stahl, und den letzteren Cementstahl, Brennstahl, englischen Stahl. Für eine ackerbautreibende Bevölkerung ist der Rohstahl, welcher zu Pflugscharen, Sensen, Beilen etc., überhaupt zu den gewöhnlichsten Geräthschaften verbraucht wird, von grofser Wichtigkeit; der Spatheisenstein, aus welchem ein Eisen, das leicht in Rohstahl umgeändert werden kann, gewonnen wird, ist daher für die Gegenden, wo er vorkommt, eine Quelle von Wohlhabenheit und Reichthum und die Veranlassung zur Anlage von sehr vielen Fabriken. Die Gegenden von Siegen und Steiermark sind in dieser Hinsicht besonders durch die Natur begünstigt. Der Spatheisenstein giebt nämlich, wenn er im Hohofen niedergeschmolzen wird, ein weifses Roheisen, das Spiegeleisen, welches nur aus Kohle, Eisen, Mangan und ein wenig Kiesel besteht. Aus diesem Roheisen erhält man im Siegenschen den Rohstahl dadurch, dafs man es in einem dem gewöhnlichen Frischfeuerheerde ähnlichen Heerde niederschmilzt. Dem Windstrome gegenüber schmilzt man nämlich in dem stark angeheizten und mit glühenden Kohlen gefüllten Heerde sechs bis sieben 1—2 Zoll dicke Platten von Spiegeleisen nieder. Das Ei-

Rohstahl stellt man dar aus Roheisen, indem dieses in einem Heerde



sen der ersten Platte mufs nur wenig Mangan enthalten; es wird erhalten, wenn man $\frac{1}{3}$ Th. Spatheisenstein und $\frac{2}{3}$ Th. Brauneisenstein verschmilzt. Die übrigen Platten bestehen aus Spiegeleisen. Die erste Platte mufs so eingeschmolzen werden, dafs das Eisen unter der Decke von Schlacken, welche man in den Heerd geschüttet hat, vollständig flüssig ist; durch die Einwirkung des Windes auf die Schlacke und der Schlacke auf das Eisen wird dem Eisen so viel Kohle entzogen, dafs es steif wird. Ist dies geschehen, so schmilzt man die zweite Platte ein, welche das schon steif gewordene Eisen vollständig wiederum flüssig machen mufs, und nun läfst man wieder die Luft einwirken, bis auch diese Masse steif geworden ist. Die darauf eingeschmolzenen Platten machen nur die Mitte des steifgewordenen Eisens wieder flüssig, doch stets so, dafs ein vollständiges Durchschmelzen in der Mitte Statt findet. Hat man alle Platten eingeschmolzen, so wird die festgewordene Eisenmasse (cc. 400 Pfd.) unter den Hammer gebracht und mittelst des Setzeisens, worauf der Hammer schlägt, von der Mitte aus in acht bis zehn keilförmige Stücke zertheilt. Ein Stück wird nach dem andern während des folgenden Einschmelzens ausgeschmiedet, indem man sie zwischen die einzuschmelzende Platte und die Form, und zwar höher als die Form, legt. Derjenige Theil, der nach unten gekehrt war, ist natürlich kohlehaltiger als der obere, und der äufsere Rand kohlehaltiger als die Mitte. Beim Ausschmieden mufs man daher besonders darauf sehen, dafs die kohlehaltigen Theile dem Windstrome mehr ausgesetzt sind, als die andern; auch werden sie, um die Entkohlung noch mehr herbeizuführen, in die Schlacke getaucht. Hat man das einzelne Stück bis zu einer Länge von 7 Fufs, einer Breite von $1\frac{1}{2}$ und einer Dicke von $1\frac{1}{4}$ Zoll ausgeschmiedet, so wird die heifse Stange in kaltes Wasser geworfen. Mit der erkalteten Stange schlägt dann der Arbeiter auf die Kante eines Ambosses, wodurch der Theil der Stange, welcher aus hartem Stahl besteht

eingeschmolzen und durch Einwirkung der Gebläseluft und der Schlacke entkohlt wird.

Die eingeschmolzene Masse wird dann zu Stangen ausgeschmiedet.

und dem äufseren Rande der eingeschmolzenen Eisenmasse entspricht, bei jedem geringen Schlage spröde wie Glas abspringt. Dann kommt ein Theil, welcher mehr Kraftaufwand zum Zerschlagen bedarf; der Theil der Stange, welcher dem Mittelpunkt der eingeschmolzenen Masse zugekehrt war, widersteht den Schlägen; dies ist eine weichere Stahlart, welche zu Sensen, Sägeplatten etc. sehr gut anwendbar ist. Der abspringende Theil, welcher zwei Drittel des Stabs beträgt, wird Edelstahl genannt, und ist das Hauptmaterial der schönen Stahlwaaren der Grafschaft Mark. Um den erhaltenen Stahl gleichmäfsiger zu erhalten, sortirt der Arbeiter die zerschlagenen Stücke, indem er sich nach der Bruchfläche richtet, und legt je 7 bis 8 Stücke, ein weiches neben ein hartes, zusammen, fafst sie zwischen einer Zange, erhitzt sie, und schweifst sie zu einer Stange aus, welche er wieder zertheilen, die Stücke zusammenlegen und zu einer neuen Stange ausschweifsen kann. Auf diese Weise kann man verschiedene Sorten von gleichmäfsiger Beschaffenheit erhalten, was für die Verwendung, da für verschiedene Zwecke der Stahl besondere Eigenschaften besitzen mufs, von Wichtigkeit ist. Diesen so behandelten Stahl nennt man Gerbstahl oder raffinirten Stahl.

Edelstahl.

Das Raffiniren des Rohstahls.

Gerbstahl.

Kohle, mit Eisen geglüht, giebt Cementstahl.

491. Den Cementstahl erhält man, indem man längere Zeit Stabeisen mit Kohle bei der Weifsglühhitze in Berührung läfst, bei welcher die gebildete Verbindung nicht schmelzen darf; auf ähnliche Weise also, wie die Wärme sich im festen Körper verbreitet, verbindet sich die Kohle mit dem Eisen, so dafs zuerst da, wo Kohle und Eisen mit einander in Berührung kommen, die Verbindung Statt findet. Diese Verbindung giebt dem zunächst liegenden Eisen Kohle ab, und nach und nach wird die Kohle bis in die Mitte des Eisens übertragen. Im Grofsen stellt man Cementstahl in vierkantigen Kasten *CC* dar, welche aus feuerbeständigen Steinen gemauert werden, und die sowohl auf Steinen ruhen, als auch zu ihren Seiten durch zwischengemauerte Steine *e* und *i*





Der Stahlofen.

befestigt sind. Das Cementpulver besteht aus fein gesiebter Kohle von harten Hölzern, mit 10 p. C. Asche und etwas Kochsalz gemengt. Das feste körnige Stabeisen (welches so rein als möglich ist und nur noch Kohle enthält), das aus dem Magneteisenstein, oder das Stabeisen, welches aus Spatheisenstein dargestellt ist, wird in Stäben, die etwas kürzer sind, als die Länge der Kasten beträgt, und $1\frac{1}{4}$—2 Zoll breit und höchstens $\frac{3}{8}$ Zoll dick sind, angewandt. Zuerst schüttet man in die Kasten eine 2 Zoll dicke Lage Cementpulver, stellt darüber auf der hohen Kante 1 Zoll von den Wänden des Kastens und $\frac{3}{8}$ Zoll von einander entfernt die Eisenstäbe, und schüttet hierüber eine $\frac{1}{2}$ Zoll dicke Lage Cementpulver; dann legt man wieder eine Schicht Eisenstäbe darüber, und

fährt damit fort, bis der Kasten bis auf 6 Zoll gefüllt ist, welchen Raum man mit Cementpulver anfüllt, und dann die Oeffnung mit feuerbeständigen Steinen luftdicht zumauert. Das Brennmaterial wirft man durch die Thür *a* auf den Rost *g*; gewöhnlich wendet man Steinkohlen an, doch kann auch, wenn man dem Brennraum die gehörige Weite giebt, mit Holz dem Kasten die nöthige Hitze gegeben werden. Die Flamme umspielt von allen Seiten die Kasten, entweicht durch die Oeffnungen *o*, und schlägt alsdann zum Schornsteine *D* hinaus. Die Thüren *b'* führen zum Aschenfall *b*: durch die Oeffnung *A* kann man zu den Kasten gelangen, um sie zu füllen und auszuleeren, und durch die Oeffnungen *CC* kann man Stangen, welchen man für diesen Zweck die passende Länge gegeben hat, aus dem Kasten herausnehmen, um den Gang und die Beendigung der Operation zu beurtheilen. In 2 bis 4 Tagen erreicht man die nöthige Temperatur, welche man bei gröſseren Oefen 10 bis 12 Tage unterhalten muſs, wornach man den Ofen einige Tage stehen läſst, bis er erkaltet ist, und dann die Stäbe herausnimmt. In einem solchen Ofen kann man auf einmal ungefähr 200 Centner Stabeisen cementiren.

Raffiniren des Cementstahls.

492. Um den so bereiteten Stahl gleichmäſsig zu erhalten, wird er gleichfalls raffinirt, zuerst nämlich zu dünnen, flachen Stangen ausgeschmiedet oder ausgewalzt, gehärtet und zerschlagen, dann je 6 bis 8 Stangen, und zwar eine weichere neben eine härtere, zusammengelegt und ausgeschmiedet oder ausgewalzt; die ausgereckten Stangen werden wieder gehärtet und zerschlagen, und diese Operation wiederholt man um so häufiger, je gleichmäſsiger man den Stahl erhalten will.

Der Guſsstahl.

493. Am gleichmäſsigsten ist jedoch der Guſsstahl, welchen man durch Schmelzen von gutem raffinirten Stahl erhält, zu dem man, je nachdem man einen Stahl mit verschiedenen Eigenschaften erhalten will, verschiedene Mengen Kohle zusetzt. Den Guſsstahl schmilzt man nur

in Tiegeln; die gröfste Schwierigkeit dabei ist, hinreichend feuerbeständige Tiegel zu erhalten. Man wendet dazu einen Ofen an, wie ich ihn früher beschrieben habe, und legt diesen so tief in den Keller hinein, dafs die Klappe *b* mit dem Boden der Hütte gleich ist; da man gewöhnlich 30—40 Pfund darin schmilzt, so kane man den Tiegel mit der Tiegelzange bequem herausheben. Zum Stahl setzt man etwas Glas, und den Deckel verschmiert man sorgfältig, damit die Luft keinen Zutritt hat. Den flüssigen Stahl giefst man alsdann in eiserne Formen und schmiedet ihn zu Stangen aus.

494. Durch unbedeutende Beimengungen anderer Metalle gelingt es, einen Stahl darzustellen, welcher einen sehr grofsen Grad von Härte annimmt; schmilzt man Stahl mit $1\frac{1}{2}$ p. C. Platina oder 1—2 p. C. Rhodium, so erhält man einen guten Stahl, den besten jedoch, wenn man damit $\frac{1}{5}$ p. C. Silber zusammenschmilzt. Der Silberstahl übertrifft an Härte selbst den Wootz, eine sehr berühmte Stahlart, welche man in Ostindien dadurch erhält, dafs man Eisen mit Pflanzentheilen zusammenschmilzt, die sich verkohlen und so diese vorzügliche Stahlart geben, deren Vorzüge nach Einigen von einem Gehalt an Aluminium, welcher bis zu 1,3 p. C. steigen kann, von dem zuweilen jedoch kaum eine Spur darin zu finden ist, herrühren sollen.

Der Silberstahl.

Der Wootz.

495. Wird glühender Stahl sehr langsam erkaltet, so wird er weich wie Stabeisen, so dafs man, wenn man aus Stahl verschiedene Gegenstände durch Schmieden roh ausgearbeitet hat, diesen durch dieselben Hülfsmittel, durch welche man das Eisen kalt bearbeitet, durch Hämmern, Feilen, Drehen u. s. w., die richtige Form geben kann. Erhitzt man diese Gegenstände bis zur Glühhitze und kühlt sie plötzlich ab, so erlangen sie nach der Natur des Stahls einen hohen Grad von Härte, welchen man dadurch, dafs man sie bis zu einer bestimmten Temperatur wieder erhitzt und langsam erkalten läfst, vermindern kann. Gegenstände, welche man härten will, erhitzt man bis zu einer mäfsigen Rothglühhitze; der

Schmieden und Schweifsen des Stahls.

Härten des Stahls.

Stahlarbeiter mufs durch Versuche mit dem Stahl, welchen er verarbeitet, ermitteln, welchen Grad derselben er anwenden mufs, und richtet sich dann nach der Farbe. Den glühenden Stahl taucht man in kaltes Wasser. Reines Wasser härtet besser als unreines, Salpetersäure und Schwefelsäure besser als Wasser, unstreitig wohl, weil der kalte Körper in unmittelbarer Berührung mit dem Stahl bleibt, indem die Säuren das oxydirte Eisen auflösen und beim unreinen Wasser eine Schicht der darin gelösten Substanzen an dem Stahl liegen bleibt. Die Oxydschicht trennt sich beim Härten gewöhnlich wegen der ungleichen Ausdehnung des Stahls und des Oxyds; ist dieses nicht der Fall, so giebt man ihm durch Abschleifen eine reine Oberfläche.

Anlassen des Stahls.

Den gehärteten Stahl erhitzt man, je nachdem man die daraus verfertigten Gegenstände zu verschiedenen Zwecken verwenden will, bis zu bestimmten Temperaturgraden; je niedriger die Temperatur ist, bis zu welcher man ihn erhitzt, um so härter, aber auch um so spröder bleibt er. Diese Temperatur beurtheilt der Arbeiter nach dem Anlaufen des Stahls. Wird nämlich der Stahl erhitzt, so bildet sich eine durchsichtige Oxydschicht, welche die Farben der dünnen Blättchen oder Schichten, z. B. der Seifenblasen, zeigt; je höher die Temperatur, um so dicker wird die Schicht, bis sie zuletzt undurchsichtig wird. Feine schneidende chirurgische Instrumente, z. B. Lanzetten, erhitzt man, bis sie blafsgelb werden (bis 221°); andere chirurgische Instrumente, Rasirmesser u. s. w., bis sie goldgelb werden (243°); Meifsel u. s. w. zur Bearbeitung von Eisen bis sie braun werden (254°); Aexte, Hobeleisen, bis sie purpurne Flecke bekommen (276°); Uhrfedern, Klingen, bis sie hellblau (288°), dünne Sägeblätter, Bohrer, bis sie blau (293°), und Hand- und Stichsägen, welche man, um sie zu schärfen, ausfeilen mufs, bis sie dunkelblau werden (316°). Die angegebenen Grade der Temperatur hat man dadurch bestimmen können, dafs man den gehärteten Stahl in

Stahl in einem Metallbade erhitzte, dessen Temperatur man durch ein Thermometer bestimmte.

Ausdehnung des weichen Stahls beim Härten.

Schleift man einen Conus von weichem Stahl, z. B. einen Hahn in ein Loch vollkommen ein und härtet ihn, so geht er nicht mehr hinein; der gehärtete Stahl nimmt also einen gröfseren Raum ein, als der weiche. Die Ausdehnung, welche auf diese Weise Statt findet, beträgt nach einer Richtung $\frac{1}{144}$. Für die verschiedenen Stahlsorten ist diese Ausdehnung aber verschieden; härtet man daher einen Stahl, welcher aus ungleichmäfsigen Theilen besteht, so verzieht er sich, und so ist das Verziehen des Stahls bei einem gleichmäfsigen Härten ein Beweis, dafs er keine gleichmäfsige Zusammensetzung hat.

Das Verstählen.

496. Für manche Gegenstände schweifst man Eisen und Stahl zusammen, was meistentheils nur darum geschieht, um Stahl zu sparen, z. B. um einem eisernen schneidenden Instrumente, einem Messer, eine stählerne Schneide zu geben. Gewehrläufe verfertigt man, um ihnen die Zähigkeit des Eisens und Härte des Stahls zu geben, aus zusammengeschmiedeten Stangen von Eisen und Stahl. Beizt man ein solches Gemenge mit Säuren, so werden Stahl und Eisen ungleich angegriffen, so dafs man beide ganz deutlich von einander unterscheiden kann; man erhält den sogenannten künstlichen Damast.

Damascirter Stahl.

Gehalt des Stahls an Kohle.

Vom Stabeisen zum gehärteten und ungehärteten Stahl und zum grauen und weifsen Roheisen findet ein allmähliger Uebergang Statt. Wird glühendes Stabeisen in Wasser abgelöscht, so wird es dadurch härter; wenn es völlig rein ist, mufs es jedoch mehr als $\frac{2}{3}$ p. C. Kohle aufnehmen, ehe es so hart wird, dafs es am Feuerstein Funken giebt, und ein solches Eisen kann man schon weichen Stahl nennen. Bei zunehmendem Kohlegehalt steigt die Härte und Festigkeit des Stahl und zwar des gehärteten, bei $1\frac{1}{2}$ p. C. hat er zugleich die gröfste Härte und die gröfste Festigkeit; über diesen Gehalt hinaus nimmt die Härte zu, aber Festigkeit und Schweifsbarkeit desselben vermindern

sich; bei 2 p. C. Kohle zerfällt er in der Hitze unter dem Hammer, läfst sich aber in der Kälte noch ausdehnen, und nachdem er geschmolzen und sehr langsam erkaltet ist, scheidet sich aus ihm noch kein Graphit aus; dieses Ausscheiden beginnt erst bei einem Gehalt von 2,3 p. C. Kohle.

Allgemeine Bemerkungen über Roheisen, Stahl und Stabeisen.

497. Das Roheisen, das Stabeisen und der Stahl verhalten sich, wenn sie langsam oder rasch erkaltet werden, dabei so ähnlich, dafs man auf eine gleiche Veränderung in denselben zu schliefsen veranlafst wird; und da Eisensorten, welche nur aus Eisen und Kohle bestehen, dieselbe Veränderung zeigen, so mufs die Ursache derselben in dem Verhalten dieser beiden Substanzen aufgesucht werden. Durch Auflösen in verdünnten und concentrirten Säuren, und ganz insbesondere wenn man das Eisen auf Chlorsilber legt, kann man zu einer Vorstellung über die Art und Weise, wie die Kohle im Eisen enthalten ist, geleitet werden. Man schmilzt zu diesem Zweck Chlorsilber, übergiefst es mit Wasser, und legt das Eisenstückchen darauf. Löst man Eisen, welches man eine Zeitlang mit einem Ueberschufs von Kohle im Schmelzen erhalten hat, oder graues Roheisen in Salzsäure auf, so scheiden sich krystallinische Blättchen ab, welche man leicht für Graphit erkennen kann, und Wasserstoffgas entweicht, welches einen höchst unangenehmen Geruch hat. Legt man dasselbe Eisen auf Chlorsilber, so erhält man eine fein vertheilte kohlige Masse mit Graphitblättchen innig gemengt; jene beträgt in der Regel weniger als 1 p. C., und der Graphit ungefähr 3 p. C. und manchmal darüber. In sehr langsam und in grofsen Massen erkaltetem Gufseisen liegt der Graphit in dünnen krystallinischen Blättchen von der Gröfse einer Quadratlinie und darüber; häufig bemerkt man, dafs das Eisen, in welchem der Graphit eingelagert ist, aus Krystallnadeln besteht, welche rechte Winkel mit einander bilden, wie der Salmiak, und die auf ein Octaëder oder auf einen Würfel, in welchen Formen

Graues Roheisen sondert, durch Salzsäure zerlegt, Graphit,

durch Chlorsilber Graphit und krystallinisches Kohleneisen ab.

das reine Eisen krystallisirt, schliefsen lassen. Die kohlige Masse, welche bei der Anwendung des Chlorsilbers zurückbleibt, mufs mit einem Antheil Eisen verbunden sein, da sie, wenn das Eisen in Salzsäure aufgelöst wird, mit Wasserstoff verbunden entweicht, und nur ausnahmsweise ein mechanisch eingemengter Körper sich mit dem Wasserstoff verbindet. Läfst man das Roheisen, welches Graphit beim langsamen Erkalten absondert, in kaltes Wasser fliefsen, so erhält man eine weifse harte Masse, welche sich weder feilen noch drehen läfst; in Salzsäure löst sie sich, ohne Graphit abzuscheiden, auf, und auch durch Chlorsilber kann man keine Spur Graphit darin nachweisen. Beim raschen Erkalten ist demnach die Kohle chemisch gebunden geblieben, welche sich abschied, wenn beim langsamen Erkalten die Krystallisationskraft der Kohlentheile thätig werden konnte und die chemische Verwandtschaftskraft überwand.

Cementstahl und Stabeisen sondern beim Zerlegen durch Chlorsilber nur krystallinisches Kohleneisen ab.

Stahl, auch Stabeisen sondern beim Auflösen in Säuren, oder auf Chlorsilber gelegt, keinen Graphit ab. Nimmt man verdünnte Salzsäure, oder am besten Chlorsilber und Cementstahl, wie er aus dem Ofen kommt, so bleibt auf dem Silber in der Form des angewandten Stücks eine Masse von krystallinischen Blättchen zurück, welche man durch einen Druck mit dem Finger leicht zerreiben kann. Von verdünnter Salzsäure werden sie nicht angegriffen; in concentrirter heifser Säure lösen sie sich vollständig ohne Rückstand auf, indem übelriechendes Wasserstoffgas sich entwickelt und Eisenchlorür in der Flüssigkeit sich auflöst. Die ganze Kohle des Cementstahls, da die Kohle des Eisens nicht auf Chlorsilber wirkt, ist demnach in diesen Blättchen enthalten und chemisch an Eisen gebunden. Der Eisengehalt dieser Verbindung, welche man von beigemengtem Eisen nicht rein erhalten kann, ist schwer zu bestimmen, doch enthält sie mehr Kohle als das krystallisirte weifse Eisen. Die Blättchen haben ein weifses Ansehn, zuweilen bemerkt man Spuren von Krystallisation; sie sind so leicht, dafs sie sich in Was

ser etwas suspendiren lassen. Beim körnigen Stabeisen und Stahl sehen sie aus, wie die Oberfläche der Körner, so dafs man vermuthen könnte, dafs sie die Ursache der Bildung der Körner und zwischen diese gelagert sind. Das Stabeisen sondert ähnliche Blättchen ab, nur sind diese viel kleiner. Wird dagegen der Cementstahl gehärtet, so löst er sich nicht mehr in verdünnten Säuren, auf; wendet man concentrirte Salzsäure und Wärme an, so löst er sich zwar, ohne diese Blättchen abzusondern, auf, allein diese würden auch unter diesen Umständen sich zersetzt haben. Läfst man auf gehärteten Stahl langsam Salpetersäure einwirken, so scheidet sich auf der Oberfläche eine dünne Schicht Kohle auf ähnliche Weise aus, wie beim weifsen Roheisen. Weifses Roheisen wird von verdünnter Salzsäure gar nicht angegriffen, Feinmetall, welches streifig-krystallinisch ist, so ungleich, dafs die krystallinischen Streifen unverändert bleiben, während das dazwischenliegende Eisen sich auflöst. Von Stabeisen lösen sich einige Theile leichter als andere auf, so dafs man deutlich die Verschiedenartigkeit der Masse, woraus es zusammengeschmiedet ist, erkennen kann; reines Eisen löst sich am leichtesten auf. Diese Erscheinungen führen zu der Vermuthung, dafs, wenn das Eisen nicht so viel Kohle aufgenommen hat, um krystallisirtes weifses Roheisen zu bilden, man Gemenge aus Eisen mit Kohleneisen erhält. Sind diese Gemenge rasch abgekühlt, so bestehen sie aus weifsem Roheisen, gemengt mit reinem Eisen; sind sie langsam abgekühlt, aus Eisen mit einem weichen Kohleneisen. Beim Festwerden des Gufsstahls können, weil es zu schnell Statt findet, die Kohlentheile sich nicht zu Graphit verbinden, und auch nicht zu der blättrigen Verbindung; erhitzt man den Gufsstahl aber bis zur Weifsglühhitze, und läfst ihn wieder erkalten, so hat er auf dem Bruch ein krystallinisches blättriges Gefüge, das blättrige Kohleneisen hat sich zu gröfsern Blättern ausscheiden können, und der Stahl hat seine Güte verloren (er ist verbrannt).

498. Von der Anwendung des gehärteten Stahls zu feinen schneidenden Instrumenten kann man sich die deutlichste Vorstellung machen, wenn man sich an die Schleifscheibe erinnert, deren sich die Steinschleifer bedienen, um Edelsteine vorzuschleifen. Sie nehmen eine Scheibe von weichem Stahl oder Kupfer, und schlagen gröbere Stückchen von Diamant in die Scheibe hinein; in dem zähen Kupfer haftet der harte Körper, so dafs die Oberfläche einer solchen Scheibe die Härte des Diamants und die Festigkeit des Kupfers hat. Die Schneide eines gehärteten schneidenden Instruments würde demnach aus Theilchen von hartem weifsen Roheisen, umgeben von Stabeisen, bestehen. Je kleiner diese Theilchen bei derselben Masse sind, um so gleichmäfsiger ist die Schneide; daher ist der Gufsstahl so vorzüglich anwendbar für diesen Zweck. Je gröfser die harten und weichen, mit einander gemengten Theile sind, um so weniger gleichmäfsig kann man die Schneiden durch Schleifen darstellen und beim Gebrauch erhalten.

Wie wirkt gehärteter Stahl?

Die Art der Bearbeitung hat auf die Beschaffenheit des Eisens Einflufs. Sind in einem Eisenstab ungleiche Stellen, so wird man diese, wenn er zu Drähten und zu dünnen Stangen ausgewalzt wird, der Länge nach darin wiederfinden; eine kleine Oxydhaut, etwas Schlacke ist häufig die Ursache, dafs ein solcher Draht der Länge nach sich leicht zerreifsen läfst. So wie man durch eine starke Hitze das Gefüge des Stahls verändern kann, so kann man dem Eisen, welches ein körniges Gefüge hat, durch öfteres Aufheitzen und Hämmern ein dichteres und gleichmäfsigeres Gefüge geben.

Bei den Legirungen von Zinn und Kupfer werde ich auf die Art, wie man Stahl und halbirtes Roheisen anzusehen hat, noch wieder zurückkommen.

19. Kobalt.

499. Reines Kobalt erhält man, wenn man oxalsaures Kobaltoxyd unter einer Glasdecke bis zur starken

Darstellung des

Kobalts Eigenschaften.

Weifsglühhitze in einem Gebläseofen erhitzt, wobei sich der Sauerstoff des Oxyds mit dem Kohlenstoff der Oxalsäure zu Kohlensäure verbindet. Das reine Metall hat ein spec. Gew. von 8,68, es ist spröde, von feinkörnigem Bruch, bei der Rothglühhitze etwas dehnbar; an Farbe und Politur ist es dem Stahl ähnlich. Es schmilzt bei einer sehr hohen Temperatur. In Bezug auf den Magnetismus verhält es sich dem Eisen und Nickel ähnlich (s. oben §. 349.).

Verhalten zum Sauerstoff.

Bei der gewöhnlichen Temperatur wird es an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht verändert; erhitzt oxydirt es sich zu Oxyd von blaugrauer Farbe. Aus seinen Oxydationsstufen läfst es sich vermittelst Wasserstoffgas in feinvertheiltem Zustande wie Eisen und Nickel erhalten; es entzündet sich alsdann an der Luft von selbst. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen das Kobalt langsam auf; Salpetersäure löst es dagegen leicht auf. Diese Auflösungen sind roth; sie enthalten Kobaltoxyd oder eine dem Oxyd entsprechende Chlorverbindung.

Zwei Oxydationsstufen.

Zwei Oxydationsstufen des Kobalts kennt man mit Bestimmtheit, das Kobaltoxyd und das Kobaltsuperoxyd. Das Kobaltoxyd enthält 21,32 p. C. Sauerstoff, und das Kobaltsuperoxyd bei derselben Menge Metall $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff. Die Zusammensetzung des Oxyds wurde dadurch bestimmt, dafs eine gewogene Menge Kobalt durch Chlorwasserstoffsäure in Chlorür umgeändert, und die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt wurde; aus dem Chlorsilber wurde der Gehalt des Chlorürs an Chlor, und daraus der des Oxyds an Sauerstoff bestimmt.

Kobaltoxyd, Co.

500. Das Kobaltoxyd erhält man rein als ein olivengrünes Pulver, wenn man reines schwefelsaures Kobaltoxyd mit kohlensaurem Natron fällt und den Niederschlag beim Ausschlufs der Luft auswäscht und erhitzt. Fällt man die Auflösung des Oxyds in Säuren mit kaustischem Kali, so erhält man zuerst einen schönen blauen Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist;

wenn man ihn mit der überstehenden Flüssigkeit erhitzt, wird er nach und nach violett und zuletzt schmutzig roth, $\dot{\mathrm{Co}}\,\dot{\mathrm{H}}$.

$\dot{\mathrm{Co}}\,\dot{\mathrm{H}}$.

Das Kobaltoxyd hat grofse Verwandtschaft zu den Säuren; setzt man zu den Auflösungen der Kobaltsalze etwas Säure und darauf Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so erhält man eine intensiv rothe Auflösung. Durch Schwefelwasserstoff werden die Verbindungen, welche eine starke Säure enthalten, wenn diese vorwaltet, nicht gefällt, eine verdünnte Auflösung des essigsauren Kobaltoxyds jedoch zum gröfsten Theil, und zwar mit schwarzer Farbe.

Kobaltsuperoxyd, $\dddot{\bar{\mathrm{Co}}} + 3\dot{\mathrm{H}}$.

501. Kobaltsuperoxyd erhält man durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Kobaltoxyds als grauschwarzes Pulver oder wenn man eine Auflösung von Chlorkobalt mit einer Auflösung von unterchlorichtsaurem Natron, welches mit etwas überschüssigem Natron versetzt ist, fällt, als braunschwarzes Pulver, $\dddot{\bar{\mathrm{Co}}}\dot{\mathrm{H}}^{3}$; gelinde geglüht giebt es Sauerstoff ab, und man erhält eine Verbindung von Superoxyd mit Oxyd, $\dot{\mathrm{Co}}\,\dddot{\bar{\mathrm{Co}}}$. Essigsäure löst das feuchte Hydrat, $\dddot{\bar{\mathrm{Co}}}\dot{\mathrm{H}}^{3}$, langsam aber vollständig auf, die Lösung ist intensiv braun gefärbt, bei der Kochhitze wird es noch nicht desoxydirt, die kohlensauren Alkalien bringen in der Auflösung eine braune Fällung hervor. Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure verbinden sich gleichfalls mit dem feuchten Hydrat; diese Verbindungen werden aber durch Wärme und Licht so leicht zersetzt, dafs man ein oxydfreies Salz nicht erhalten kann. Das Kobaltsuperoxyd scheint demnach eine Basis, jedoch eine sehr schwache zu sein.

$\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\bar{\mathrm{Co}}}$.

Kobaltsuperoxyd scheint sich in verschiedenen Verhältnissen mit dem Kobaltoxyd zu verbinden. Ein schwarzes Pulver, $\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\bar{\mathrm{Co}}}$, erhält man durch Glühen des Superoxyds oder des salpetersauren Kobaltoxyds, und ein diesem ähnliches Pulver, $4\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\bar{\mathrm{Co}}}$, durch Glühen von

$4\dot{\mathrm{Co}} + \dddot{\bar{\mathrm{Co}}}$.

Kobaltoxyd, Kobaltoxydhydrat und kohlensaurem Kobaltoxyd beim Zutritt der Luft.

Schwefelsaures Kobaltoxyd, $\dot{Co}\dddot{S}$.

Darstellung des reinen Salzes.

502. Schwefelsaures Kobaltoxyd. Um Kobalt rein von Nickel zu erhalten, mufs man zur Darstellung des Kobalts und seiner Verbindungen einen nickelfreien Glanzkobalt anwenden, welcher in einigen Gegenden, z. B. in einigen Gruben Norwegens, vorkommt und bei den Mineralienhändlern zu erhalten ist; dieses Mineral besteht aus Schwefel, Arsenik, Kobalt, Eisen und Spuren anderer Metalle. Es wird so fein als möglich zerrieben und in der Muffel eines Probirofens, indem man von Zeit zu Zeit Kohlenpulver zusetzt, um die gebildete Arseniksäure zu zerlegen, so lange geröstet, bis beim Zusatz von Kohlenpulver kein Geruch nach Arsenik mehr bemerkbar ist. Die Metalle haben sich alsdann oxydirt, und zwar das Kobalt zum gröfsten Theil zu Superoxyd; deswegen mufs man, um sie in Schwefelsäure aufzulösen, etwas Chlorwasserstoffsäure zusetzen. Die Auflösung findet unter Entwickelung von Chlor Statt. Man kocht sie mit kohlensaurem Kalk (Kreide), wodurch das Eisenoxyd und andere Metalloxyde ausgeschieden werden; war Arseniksäure in der Auflösung vorhanden, so fällt sie mit dem Eisenoxyd verbunden nieder. Durch die Auflösung läfst man Schwefelwasserstoff streichen, so lange noch ein Niederschlag sich bildet, wenn überhaupt einer entsteht. Die Auflösung, welche nur reines schwefelsaures Kobaltoxyd enthält, wird zur Krystallisation abgedampft. Bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisirt das Salz, mit 7 Atomen Wasser, $\dot{Co}\dddot{S}+7\dot{H}$, verbunden, in derselben Form, wie der Eisenvitriol; die Krystalle, welche dagegen bei einer Temperatur von 20—30° sich bilden, enthalten 6 Atome Wasser, und haben dieselbe Form, wie die ähnlich zusammengesetzte schwefelsaure Magnesia. Es verbindet sich mit schwefelsaurem Kali ($\dot{K}\dddot{S}+\dot{Co}\dddot{S}+6\dot{H}$) und schwefelsaurem Ammoniak ($NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{Co}\dddot{S}+6\dot{H}$) zu Doppelsalzen.

$\dot{Co}\dddot{S}+7\dot{H}$.

$\dot{Co}\dddot{S}+6\dot{H}$.

Oxalsaures, $\dot{\mathrm{Co}}\,\dddot{\mathrm{G}} + 2\dot{\bar{\mathrm{H}}}$,

503. **Oxalsaures Kobaltoxyd.** Setzt man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd Oxalsäure hinzu, so fällt nach einiger Zeit das Kobaltoxyd als oxalsaures Kobaltoxyd nieder; in der überstehenden Flüssigkeit bleibt nur eine Spur davon zurück.

kohlensaures,

504. **Kohlensaures Kobaltoxyd** scheint sich in mehreren Verhältnissen mit Kobaltoxydhydrat zu verbinden, das Kobaltoxyd würde sich in dieser Hinsicht ähnlich wie die Magnesia verhalten. Fällt man schwefelsaures Kobaltoxyd in der Kälte mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen rosenrothen Niederschlag, $2(\dot{\mathrm{Co}}\,\ddot{\mathrm{C}} + \dot{\mathrm{Co}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}}) + 3\dot{\bar{\mathrm{H}}}$, welcher durch Kochen und Aufbewahren unter Wasser in eine Verbindung sich umändert, die weniger Kohlensäure enthält, $2\dot{\mathrm{Co}}\,\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{Co}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$. Fällt man ein Kobaltoxydsalz kochend mit kohlensaurem Natron im Ueberschufs, so erhält man einen indigblauen Niederschlag, $\dot{\mathrm{Co}}\,\ddot{\mathrm{C}} + 3\dot{\mathrm{Co}}\,\dot{\bar{\mathrm{H}}} + \dot{\bar{\mathrm{H}}}$.

phosphorsaures, arseniksaures Kobaltoxyd.

505. **Phosphorsaures oder arseniksaures Kobaltoxyd**, $\dot{\mathrm{Co}}^{3}\,\dddot{\bar{\mathrm{P}}}$ oder $\dot{\mathrm{Co}}^{3}\,\dddot{\bar{\mathrm{As}}}$, wird erhalten, wenn man schwefelsaures Kobaltoxyd oder eine andere lösliche Kobaltverbindung mit phosphorsaurem oder arseniksaurem Natron fällt, und zur Flüssigkeit so lange Ammoniak hinzusetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt: beide Niederschläge haben eine rosenrothe Farbe. Das arseniksaure Salz kann man auch erhalten, wenn man ein an Kobalt reiches Erz, z. B. Glanzkobalt, in Salpetersäure auflöst, und diese Auflösung, welche arseniksaures Eisenoxyd und Kobaltoxyd enthält, zuerst sehr vorsichtig mit einer Auflösung von Pottasche so lange versetzt, bis alles Eisenoxyd als weifses arseniksaures Eisenoxyd herausgefällt ist, und nachher, nachdem man filtrirt hat, das arseniksaure Kobaltoxyd gleichfalls mit der Pottaschenauflösung niederschlägt. Auch durch vorsichtiges Rösten von reinem Arsenikkobalt erhält man diese Verbindung.

Schwefelko-

506. **Schwefelkobalt** kann man erhalten, wenn

balt, CoS. man Kobalt in Schwefeldämpfen bis zum Glühen erhitzt; am leichtesten jedoch, wenn man stark gerösteten Glanzkobalt mit kohlensaurem Natron und Schwefel schmilzt. Es hat eine graugelbe Farbe, ist krystallinisch und metallisch glänzend.

Kobaltkies, Co^2S^3. Eine Schwefelverbindung, die dem Superoxyd entspricht, kommt in der Natur in Octaedern vor, Co^2S^3; sie ist von stahlgrauer Farbe und wird von den Mineralogen *Kobaltkies* genannt.

Chlorkobalt, $CoGl$. 507. **Chlorkobalt** erhält man, wenn man Kobaltoxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst. Dampft man diese Auflösung, welche schwach rosenroth gefärbt ist, ein, so nimmt sie bei einer gewissen Concentration eine intensiv blaue Farbe an. Aus der rosenrothen Auflösung erhält man rosenrothe, aus der blauen blaue Krystalle von Chlorkobalt; die letzteren sind wasserfrei, die ersteren wasserhaltig. Die Verschiedenheit der Farbe beruht also auf dem Wassergehalte der Verbindung. War Nickel oder Eisen in der Auflösung, so wird die Flüssigkeit beim Concentriren grün. Schreibt man mit der rosenrothen Auflösung auf Papier, so ist die Farbe so schwach, dafs die Schrift nicht erkennbar ist; erhitzt erscheinen die Buchstaben sogleich mit blauer oder grüner Farbe. Man nennt diese Flüssigkeit, so wie überhaupt Auflösungen, welche beim Erhitzen so intensive Farben annehmen, dafs eine bei gewöhnlicher Temperatur nicht erkennbare Schrift bei einer erhöhten sichtbar wird, sympathetische Tinten. Mit solchen Tinten kann man ein Landschaftsgemälde ausführen, welches bei der gewöhnlichen Temperatur eine Winterlandschaft, beim Erwärmen eine Sommerlandschaft vorstellt. Zu allen grün gefärbten Gegenständen, zum Gras, zum Laub an den Bäumen u. s. w., wendet man die nickelhaltige Kobaltauflösung, zu den rothen, als Beeren und Blumen, eine verdünnte salpetersaure Kobaltauflösung, zu den gelben Blumen und Früchten eine Kupferchloridauflösung, und zu den blauen Blumen eine Auflösung von reinem essigsauren Kobaltoxyd an.

Sympathetische Tinten.

Cyankobalt.

508. Cyankobalt erhält man als unlöslichen Niederschlag, wenn man essigsaures Kobaltoxyd mit einer Auflösung von Cyanwasserstoffsäure fällt. Löst man diese Verbindung in Cyankalium auf, indem man etwas überschüssige Cyanwasserstoffsäure zusetzt, so ändert sich, indem diese Wasserstoff abgiebt, das Kobaltcyanür in Kobaltcyanid um, und aus der Auflösung erhält man rothe Krystalle, Kaliumkobaltcyanid ($3K\,Cy + Co\,Cy^3$), welche analog wie das Kaliumeisencyanid zusammengesetzt sind und dieselbe Krystallform haben.

Anwendung des Kobalts zu blauen Farben.

509. Kobaltoxyd ist der färbende Bestandtheil der Smalte, des Eschels, des Kobaltultramarins, der schwarzen Farbe auf der Porcellanglasur, und der Hauptbestandtheil des Safflors. Kobaltoxyd, mit Glas zusammengeschmolzen, theilt diesem eine sehr schöne blaue Farbe mit; zu den blauen Malereien auf Porcellan und Fayence wird Kobaltoxyd angewandt.

Smalte.

Im Handel ist eine blaue Farbe, Smalte, allgemein verbreitet, deren wesentliche Bestandtheile Quarz, Kali und Kobaltoxyd sind. Je mehr Kobaltoxyd das Glas enthält, um so intensiver ist die blaue Farbe desselben; enthält das Glas aufser Kobaltoxyd kein färbendes Metalloxyd, so ist die blaue Farbe am schönsten. Färbende Metalloxyde, z. B. Eisenoxydul, verschlechtern sie; man mufs daher zur Smalte gereinigte Pottasche und reinen Quarz nehmen, welchen man, damit er sich vollkommen und leicht beim Schmelzen auflöst, so fein als möglich zerkleinert.

Das Rösten der Kobalterze.

Das Kobaltoxyd stellt man durch Rösten der Kobalterze dar. In der Natur kommt das Kobalt entweder mit Arsenik als *Speifskobalt* ($Co\,As^2$), oder mit Arsenik und Schwefel als *Glanzkobalt* ($Co\,As^2 + Co\,S^2$) verbunden vor. Die andern Verbindungen sind von geringer Wichtigkeit. Enthalten die Erze kein anderes Metall als Kobalt, so werden sie im Flammenofen mit niedrigem Gewölbe so lange geröstet, bis das Arsenik so viel als möglich entfernt ist; enthalten sie Nickel, welches ein häufiger Begleiter des Kobalts ist, so dürfen sie nur bis zu einem bestimmten

Punkt, bis nämlich noch so viel Arsenik zurückbleibt, dafs sich das Nickel damit verbinden kann, geröstet werden. Der Arbeiter lernt bei sich gleichbleibenden Erzen diesen Punkt aus Erfahrung kennen, sonst mufs er durch Proben bestimmt werden. Enthalten die Erze Quarz, so setzt man nachher weniger Quarz zur Glasmasse zu. Das Gemenge kann wie das Glas in einem Glasofen (s. oben §. 237.) geschmolzen werden. Aus dem Hafen wird das flüssige Glas ausgeschöpft, in Wasser gegossen, gepocht und auf Mühlen, welche denen der Porcellanfabriken gleichen, fein gemahlen. Die gemahlene Masse läfst man zuerst 18 bis 30 Minuten in Waschfässern stehen; das Streublau, was sich absetzt, wird noch einmal gemahlen. Ein kleiner Theil kommt davon im Handel vor. Aus der trüben Flüssigkeit setzt sich darauf in $1\frac{1}{2}$ bis 3 Stunden die Smalte ab; was sich nachher absetzt, nennt man Eschel. Smalte und Eschel werden noch zu wiederholten Malen gewaschen. Durch das Mahlen und Auswaschen bewirkt man nicht allein eine feine Vertheilung, sondern auch eine Zersetzung. Das rohe Kobaltglas besteht aus einem in Wasser löslichen und unlöslichen Glase; je feiner das Glas gemahlen ist, desto besser kann das Wasser auf das lösliche Kalisalz wirken, welches aufgelöst und theilweise zersetzt wird. In der Flüssigkeit, welche man zuletzt erhält, ist daher eine bläulichgraue Masse suspendirt, welche gröfstentheils aus Kieselsäure besteht, die langsamer zu Boden sinkt, als das Kalikobaltglas; sie wird beim Schmelzen einer neuen Masse wieder zugesetzt. In Holland stellt man durch wiederholtes Mahlen und Auswaschen aus der gewöhnlichen Smalte viele Sorten von Smalte dar. Königsblau ist die beste Sorte. Smalte wird zur Appretur der Leinwand, zur Stubenmalerei, zum Anstreichen von Holz, und zu so vielen Gegenständen verwandt, dafs in Sachsen allein jährlich ungefähr 10,000 Centner dargestellt werden. Zum Bläuen des Papiers wird sie gleichfalls angewandt; die Federn werden aber schnell auf einem solchen Papier

Streublau.

Eschel.

Königsblau.

stumpf, und beim Verbrennen riecht es nach Arsenik, da in der Smalte stets etwas Arseniksäure enthalten ist.

Die Kobaltspeise.

510. Enthält das Erz Nickel, so sammelt sich auf dem Boden des Hafens das Arseniknickel an, welches *Kobaltspeise* genannt wird; kommt, wie dieses bei den Kobalterzen von Schneeberg der Fall ist, metallisches Wismuth damit vor, so sammelt sich dieses noch unter der Speise an, da es schwerer als diese ist.

511. Kleine Quantitäten Eisenoxyd schaden der Smalte nicht bedeutend. Man sucht das Kobaltoxyd so rein als möglich von Eisenverbindungen auszusuchen, und setzt zum Glasgemenge arsenichte Säure zu, um das Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuändern. Ist eine Eisenverbindung im Erz enthalten, so geht sie fast ganz in das Glas über. Das Arsenikeisen oxydirt sich stets früher als das Arsenikkobalt und verbindet sich mit dem Glase, das Arseniknickel dagegen später. So lange demnach noch etwas Arsenikkobalt vorhanden ist, kann man sicher sein, dafs alles Nickel mit Arsenik verbunden ist, da das Nickeloxyd, welches sich etwa beim Rösten gebildet hat, mit Arsenikkobalt sich zu Kobaltoxyd und Arseniknickel zersetzt, wenn es nur in gehörige Berührung mit dem Arsenikkobalt kommt. Wie nach einander Eisen, Kobalt und Nickel sich oxydiren, kann man recht schön vor dem Löthrohre beobachten, wenn man die Arsenikverbindungen dieser Metalle in der oxydirenden Flamme mit Borax schmilzt und von Zeit zu Zeit den Borax wechselt.

Safflor.

512. Safflor (Zaffer) ist geröstetes Kobalterz, welches man mit so viel Sand versetzt, dafs es, mit Pottasche geschmolzen, eine bestimmte Farbe giebt. Es wird mit dem Sande, oder auch mit Glas sehr fein gemahlen und dadurch innig damit gemengt. Man wendet die reinsten Kobalterze dazu an.

Kobaltultramarin.

513. Kobaltultramarin ist eine schöne blaue Farbe, welche man erhält, wenn man 16 Theile frisch gefällte Thonerde, während sie noch gallertartig ist, mit 2 Theilen phosphorsaurem oder 1 Theil arseniksaurem Kobalt-

oxyd aufs Innigste mengt, das Gemenge scharf trocknet und dann bei allmählig gesteigerter Hitze eine Zeit lang im Rothglühen erhält. Bei Tage kommt diese Farbe dem ächten Ultramarin an Schönheit gleich; bei Licht ist sie, wie alle Kobaltfarben, violett, auch deckt sie weniger.

Das käufliche Kobaltoxyd.

514. Das schwarze Kobaltoxyd, welches im Handel vorkommt, wird wahrscheinlich dargestellt, indem man kohlensaures Kobaltoxyd oder Kobaltoxydhydrat beim Zutritt der Luft eine Zeit lang erhitzt. Es enthält viel Superoxyd. Wird es mit Eisenoxyd, Braunstein und mit einem Bleiglase gemengt, und auf die Glasur der Porcellangeschirre aufgetragen, so giebt es eingebrannt eine schöne schwarze Farbe. Die Art, wie diese entsteht, kann man am besten aus dem Verhalten des Kobaltoxyds zum Borax erkennen. Schmilzt man auf einem Porcellanstückchen Kobaltoxyd mit Borax zusammen, so dafs die atmosphärische Luft Zutritt hat, so erhält man, indem sich Superoxyd bildet, ein schwarzes Glas, welches bei einer erhöhten Temperatur, wobei sich wieder Oxyd bildet, blau wird.

20. Nickel.

Darstellung des Nickels.

515. Reines Nickel erhält man als eine geschmolzene Masse, wenn man oxalsaures Nickeloxyd in einem Kohlentiegel im Gebläseofen bis zum Weifsglühen erhitzt.

Eigenschaften.

Das Nickel ist so dehnbar, dafs man es leicht ausschmieden, zu dünnen Blechen auswalzen und zu dünnen Drähten (von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser) ausziehen kann; es hat eine weifse Farbe und ein spec. Gew. von 8,8. Es verhält sich in Bezug auf den Magnetismus dem Eisen ähnlich (s. oben §. 349).

Das Nickel hat fast so grofse Verwandtschaft zu andern Substanzen, als das Eisen und Kobalt. Vor dem Sauerstoffgebläse brennt der Nickeldraht mit Funkensprühen. Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen, löst es sich langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf. Es verbindet sich in zwei Ver-

hältnissen mit dem Sauerstoff, zu Oxyd und Superoxyd. Das Oxyd enthält 21,29 p. C. Sauerstoff, und das Superoxyd $1\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff bei derselben Menge Metall. Die Zusammensetzung des Nickeloxyds wurde wie die des Kobaltoxyds ermittelt.

Nickeloxyd, $\dot{N}i$.

516. **Nickeloxyd** erhält man, wenn man schwefelsaures Nickeloxyd mit Kali fällt und den ausgewaschenen Niederschlag, welcher Nickeloxydhydrat ist und apfelgrün aussieht, glüht, oder wenn man salpetersaures Nickeloxyd durch Hitze vollständig zersetzt: es ist aschgrau von Farbe und löst sich leicht in Säuren auf, zu denen es grofse Verwandtschaft hat. Die Nickelsalze haben eine grüne Farbe, versetzt man sie mit etwas Säure und darauf mit Ammoniak im Ueberschufs, so erhält man eine intensiv grün gefärbte Auflösung, welche ein Doppelsalz enthält. Durch Schwefelwasserstoff werden diejenigen, in denen eine starke Säure enthalten ist, nicht gefällt, das essigsaure jedoch vollständig, indem ein schwarzer Niederschlag entsteht.

Nickelsuperoxyd, $\dddot{\bar{N}}i + 3\dot{\bar{H}}$.

517. **Nickelsuperoxyd** bildet sich, wenn man auf Nickeloxydhydrat Brom oder Chlor wirken läfst; ein Drittel des Nickeloxyds giebt Sauerstoff ab und bildet Nickelchlorür, welches sich in Wasser auflöst, und zwei Drittel verbinden sich mit dem ausgeschiedenen Sauerstoff und bilden ein in Wasser unlösliches schwarzes Pulver. Man erhält dieses Superoxyd gleichfalls, wenn man Nickelchlorür mit einer Auflösung von unterchlorichtsaurem Natron fällt.

Schwefelsaures Nickeloxyd, $\dot{N}i\dddot{S}$.

518. **Schwefelsaures Nickeloxyd** wird zur Darstellung anderer Nickelsalze angewandt; man gewinnt es am besten aus der Kobaltspeise, welche hauptsächlich aus Arsenik und Nickel besteht. Häufig enthält sie kein Kobalt; färbt sie jedoch in der Oxydationsflamme vor dem Löthrohre das Boraxglas blau, wodurch man die geringste Spur Kobalt entdecken kann, so röstet man die Speise eine Zeit lang, und schmilzt sie mit Glas im Ueberschufs. Das Kobaltoxyd und ein Theil des gebildeten

Nickeloxyds lösen sich im Glase auf, und man erhält auf dem Boden des Tiegels kobaltfreies Arseniknickel; dieses pulverisirt man sehr fein, und röstet es in der Muffel, indem man es zu wiederholten Malen mit Kohlenpulver versetzt. Den Rückstand, welcher gröfstentheils aus arseniksaurem Nickeloxyd besteht, mengt man mit kohlensaurem und etwas salpetersaurem Natron und erhitzt das Gemenge, bis die Salze schmelzen. Die Salpetersäure oxydirt noch jede Spur von Arseniknickel, und das Natron, indem Kohlensäure entweicht, verbindet sich mit der Arseniksäure. Mit Wasser zieht man die gebildeten löslichen Salze aus, und das zurückgebliebene Nickeloxyd löst man in Schwefelsäure auf. Diese Auflösung kocht man mit kohlensaurer Kalkerde, welche auf das schwefelsaure Nickeloxyd nicht einwirkt, aber arseniksaures Nickeloxyd, wenn es aufgelöst worden wäre, oder Eisenoxyd und viele andere Metalloxyde aus der Auflösung fällt, indem sich schwefelsaure Kalkerde bildet; sie nimmt zugleich auch die überschüssige Säure weg. Mit Schwefelwasserstoff kann man aus der mit etwas Säure versetzten Auflösung die dadurch fällbaren Metalle, Blei u. s. w., von denen aber gewöhnlich keins vorhanden ist, herausfällen.

$\dot{Ni}\dddot{S}+7\bar{H}$.

Bei der gewöhnlichen Temperatur krystallisirt das schwefelsaure Nickeloxyd aus der gehörig concentrirten Auflösung mit 7 Atomen Wasser, $\dot{Ni}\dddot{S}+7\bar{H}$, verbunden, heraus; die Krystalle haben dieselbe Form, wie das ähnlich zusammengesetzte Salz der Magnesia. Aus einer

$\dot{Ni}\dddot{S}+6\bar{H}$.

heifsen Auflösung krystallisirt es, mit 6 Atomen, $\dot{Ni}\dddot{S}+6\bar{H}$, verbunden, wie das Magnesia- und das Kobaltsalz, und in derselben Form, wie diese. Setzt man die Krystalle, welche 7 Atome Wasser enthalten, in einem verschlossenen Glase einige Tage dem Sonnenlichte aus, oder läfst sie an einem temperirten Orte eine Zeit lang liegen, so behalten sie ihre äufsere Form bei; zerbricht man sie aber, so findet man, dafs sie aus einer grofsen Anzahl

von

von kleinen Krystallen, wovon einige mehrere Linien grofs sind, bestehen, deren Form eine ganz andere (ein Quadratoctaëder) ist, so dafs also, ohne flüssig zu werden, die einzelnen Theile ihre Lage gegen einander verändern. Die Krystalle werden dabei undurchsichtig, verlieren aber kein chemisch gebundenes Wasser.

Das schwefelsaure Nickeloxyd verbindet sich zu isomorphen Doppelsalzen mit dem schwefelsauren Kali ($\dot{K}\dddot{S}+\dot{Ni}\dddot{S}+6\dot{H}$) und mit dem schwefelsauren Ammoniak ($NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{Ni}\dddot{S}+6\dot{H}$).

Kohlensaures,

519. **Kohlensaures Nickeloxyd.** Setzt man kohlensaures Kali zu einem Nickelsalz, so fällt eine grüne Verbindung nieder, welche aus Nickeloxydhydrat mit kohlensaurem Nickeloxyd besteht, und besonders wenn sie bei der Kochhitze dargestellt worden, wenig kohlensaures Nickeloxyd enthält.

oxalsaures Nickeloxyd, $\dot{Ni}\ddot{\bar{C}}+2\dot{H}$.

520. **Oxalsaures Nickeloxyd.** Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Nickeloxyd eine concentrirte Auflösung von Oxalsäure, so findet, wenn man auch Oxalsäure im Ueberschufs zusetzt, sogleich kein Niederschlag Statt. Erst später beginnt der Niederschlag, und nach einiger Zeit ist bis auf eine kleine Spur das Nickel vollständig herausgefällt. Vergebens sucht man nachher durch Kochen oder andere Mittel das ausgeschiedene oxalsaure Nickeloxyd in der Auflösung wieder aufzulösen; nicht einmal $\frac{1}{100}$ löst sich wieder auf. Diese Erscheinung beweist, was schon früher vom Thonerdehydrat angeführt worden ist, dafs, wenn die Theilchen sich zu Krystallen mit einander verbunden haben, sie sich ganz anders gegen Auflösungsmittel verhalten, als wenn sie sich im vertheilten Zustande befinden.

Chlornickel.

521. **Chlornickel.** Löst man Nickeloxyd oder Nickel in Chlorwasserstoffsäure auf, und dampft die Auflösung bis zur Krystallisation ab, so erhält man beim Erkalten derselben grüne Krystalle, welche, erhitzt, indem sie ihr Krystallisationswasser abgeben, gelb werden; ent-

halten sie eine sehr geringe Spur von Kobalt, so hat die gelbe Farbe einen Stich ins Grüne. Erhitzt man Chlornickel beim Ausschlufs der Luft, so verflüchtigt es sich und bildet beim Erkalten goldgelbe Schüppchen. Löst man salpetersaures oder schwefelsaures Nickeloxyd, Chlornickel oder Jodnickel in einer concentrirten Ammoniakflüssigkeit auf, und setzt sie der Kälte aus, so erhält man grofse, bestimmbare, blaue Krystalle, $\dot{Ni}\ddot{\ddot{N}}+2NH^3\dot{H}$, $\dot{Ni}\ddot{S}+2NH^3\dot{H}$ und $Ni Cl+2NH^3\dot{H}$.

Cyannickel, $Ni Cy$.

522. **Cyannickel.** Setzt man zu essigsaurem Nickeloxyd Cyanwasserstoffsäure, so fällt alles Nickel als Cyannickel nieder. Mit Cyankalium digerirt, verbindet es sich damit zu Cyannickelkalium, $KCy+NiCy$, womit man ähnliche Cyannickelverbindungen hervorbringen kann, wie Cyaneisenverbindungen mit dem Cyaneisenkalium.

Schwefelnickel, NiS.

523. **Schwefelnickel,** erhält man, wenn man Nickel in Schwefeldämpfen erhitzt, oder wenn man stark gerösteten Arseniknickel mit kohlensaurem Kali und Schwefel schmilzt. In der Natur kommt es in haarförmigen gelblichen Krystallen vor, *Haarkies*.

Vorkommen des Nickels.

524. Das Nickel kommt in der Natur hauptsächlich mit Arsenik verbunden vor: als *Kupfernickel*, $NiAs$, als *Arseniknickel*, $NiAs^2$, und mit Arsenik und Schwefel verbunden als *Nickelglanz*, NiS^2+NiAs^2. In Oesterreich wird aus den letztern Verbindungen Nickel dargestellt; in den andern Ländern gewinnt man es aus der Kobaltspeise. In dieser kommen zuweilen Krystalle, Quadratoctaëder, Ni^3As^2, vor, welche 45,87 p. C. Nickel enthalten; gewöhnlich enthält sie mehrere Procent Schwefel, eine Spur Kobalt, Kupfer und Eisen. Wie die Neusilberfabrikanten daraus am vortheilhaftesten Nickel verfertigen, ist nicht mit Gewifsheit bekannt. Sie rösten die Kobaltspeise in Flammenöfen mit niedrigem Gewölbe, indem sie von Zeit zu Zeit Kohle zusetzen, damit die gebildete Arseniksäure, welche, wenn sie sich mit einer

Darstellung des käuflichen Nickels.

Basis verbunden hat, nicht ausgetrieben werden kann, sich wieder reducire; bemerkt man keinen Geruch mehr nach Arsenik, so hört man mit dem Rösten auf. Der Rückstand ist basisch arseniksaures Nickeloxyd; wahrscheinlich erhitzen sie dieses mit kohlensaurem Kali (Pottasche), wozu sie etwas salpetersaures Natron setzen, bis diese Salze schmelzen, und ziehen die erhitzte Masse mit Wasser aus. Das Nickeloxyd bleibt ungelöst zurück; enthält es noch Arsenik, so mufs man dieselbe Operation wiederholen. Das Nickeloxyd wird darauf mit der nöthigen Menge Kohle innig gemengt, und in einem Tiegel bis zur vollständigen Reduction erhitzt.

Das Neusilber.

525. Das Nickel wird zum Neusilber, *Packfong*, verwandt; man schmilzt ungefähr 100 Theile Kupfer, 60 Theile Zink und 40 Theile Nickel zusammen. Diese Legirung läfst sich leicht verarbeiten; sie besitzt die Farbe und den Glanz des zwölflöthigen Silbers, und ist insbesondere statt des Silbers zu allen den Gegenständen, welche der Abnutzung unterworfen sind und häufig polirt werden müssen, sehr vortheilhaft anzuwenden, als: zu Spornen, Kutschenbeschlägen, zum Pferdegeschirr u. s. w.

Grofse Aehnlichkeit des Nickels und Kobalts in den chemischen Eigenschaften.

526. Nickel und Kobalt bilden eine höchst merkwürdige Gruppe durch die grofse Aehnlichkeit, welche sie in ihren Eigenschaften zeigen. Sie haben nahe dasselbe specifische Gewicht und da sie sich fast mit derselben Menge Sauerstoff verbinden, so sind alle ihre Verbindungen nach denselben Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt, und die chemischen Eigenschaften derselben sind so übereinstimmend, dafs bei einer genauen Prüfung von allen Methoden, welche man zur Trennung beider vorgeschlagen hat, keine vollkommen genügend ist.

19. Zink.

Darstellung von reinem Zink.

527. Reines Zink erhält man, wenn man reines Zinkoxyd mit Kohlenpulver in einer Porcellanretorte destil-

lirt. Das käufliche Zink, welches besonders Blei (bis zu 2 p. C.), und außerdem noch Kohle, seltener Eisen enthält, kann man für viele Zwecke hinreichend rein erhalten, wenn man es in einem Tiegel durch Destillation nach unten (*per descensum*) reinigt. In dem Boden eines Tiegels befestigt man luftdicht ein thönernes Rohr *t*, welches durch den Tiegeluntersatz *b* und den Rost hindurchgeht. In den Tiegel legt man so viel Zink *c*, daſs es im flüssigen Zustande ungefähr die Hälfte desselben füllt, und bedeckt ihn mit einem Deckel *e*, welchen man luftdicht mit einem Thonlutum verschmiert. Wenn der Tiegel stark rothglühend wird, so verflüchtigt sich das Zink und entweicht gasförmig durch das Rohr *t*, in dessen unterem Ende es tropfbar-flüssig wird und in die untergesetzte Schale *l*, worin Wasser enthalten ist, herunterflieſst. Diese Vorrichtung kann man auch anwenden, um durch Erhitzen von Kohle und reinem kohlensaurem Zinkoxyd gröſsere Mengen von reinem Zink darzustellen.

Eigenschaften des Zinks.

528. Das Zink hat eine bläulich-weiſse Farbe und einen starken Glanz. Man kann es in erkennbaren Krystallen erhalten; es hat stets ein krystallinisches Gefüge, läſst sich daher nur wenig biegen, und ist bei der gewöhnlichen Temperatur spröde. Bei 120° bis 150° ist es dagegen dehnbar, läſst sich zu dünnen Platten auswalzen, zu Nägeln ausschmieden und zu Draht ziehen; bei 200° wird es wiederum so spröde, daſs man es bei dieser Temperatur in einem Mörser zu Pulver stoſsen kann; bei 412° schmilzt es. Durch Walzen und Hämmern nimmt das specifische Gewicht des Zinks von 6,862 bis 7,215 zu. Das gewöhnliche Zink ist weniger dehnbar als das reine, welches von Verbindungen des Zinks mit andern Metallen, die dem gewöhnlichen Zink beigemengt sind, herrührt. Wenn man Zink auf Chlorsilber legt und mit Wasser übergieſst, so sondern sich diese Ver-

Dehnbarkeit.

Schmelzpunkt.

bindungen in kleinen schwarzen Krystallen ab, indem das Chlorzink sich in dem Wasser auflöst.

Verhalten gegen Sauerstoff.

Bei 500° entzündet es sich, und brennt mit einer hellleuchtenden Flamme, wobei sich Zinkoxyd, welches nicht flüchtig ist, bildet. Zink hat eine grofse Verwandtschaft zum Sauerstoff. Die meisten Metalle, z. B. Silber, Blei, Kupfer, Kadmium, werden aus den Auflösungen ihrer Verbindungen durch Zink metallisch ausgeschieden. Bei der gewöhnlichen Temperatur zersetzt das Zink das Wasser nicht, bei der Rothglühhitze unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Uebergiefst man Zink mit einer wasserhaltigen Säure, so wird es auf Kosten des Wassers oxydirt, wenn die Säure nicht zersetzt wird. Verbindet man mit dem Zink Eisen, indem man um eine Zinkstange Eisendraht wickelt, oder setzt man poröses Platina hinzu, so wird das Wasser leichter und viel rascher zersetzt. Dasselbe findet Statt, wenn das Zink unrein ist; in diesen Fällen bildet sich nämlich eine galvanische Kette.

Zinkoxydhydrat.

Läfst man eine Lösung von Zinkoxyd in Kali Kohlensäure aus der Luft anziehen, so scheiden sich kleine prismatische Krystalle, $\dot{Zn}\dot{H}$, aus. Kommt Zink beim Ausschlufs von Kohlensäure mit Luft und Wasser in Berührung, so bilden sich nach längerer Zeit auf der Oberfläche des Zinks kleine Nadeln von Zinkoxydhydrat, $\dot{Zn}^3\dot{H}$; hat zugleich Kohlensäure Zutritt, so bedeckt es sich mit einem rauhen, weifsen Pulver, $2\dot{Zn}\ddot{C} + 3\dot{Zn}\dot{H}$. Liegt das Zink längere Zeit unter Wasser, oder bleibt es längere Zeit der Luft ausgesetzt, so überzieht es sich mit einer Schicht von dieser Verbindung, welche getrocknet hellgrau aussieht. Diese dünne Schicht nimmt nach einiger Zeit nicht mehr zu, ist hart, und widersteht den mechanischen und chemischen Einwirkungen anderer Körper besser als das Zink, was für die Anwendung des Zinks im gewöhnlichen Leben, zum Dachdecken z. B., von grofser Wichtigkeit ist. Aufser dem Oxyd des Zinks erhält man, wenn man zu Zinkoxydhydrat Wasserstoffsuperoxyd hinzusetzt, Zinksuperoxyd, welches, mit Säuren übergos-

Zinksuper-

oxyd. sen, wieder Wasserstoffsuperoxyd bildet, sich selbst überlassen aber sehr bald zersetzt wird.

Zinkoxyd, Zu Darstellung desselben durch Verbrennen des Zinks,

529. Zinkoxyd. Das Zinkoxyd kann man entweder durch Verbrennen des Metalls an der Luft, oder durch Zersetzung von Zinksalzen erhalten. Durch Verbrennen des Metalles gewinnt man es am besten, wenn man in einem geräumigen hessischen Tiegel, welchen man geneigt in einen Ofen stellt, Zink bis zur Rothglühhitze erhitzt; den Tiegel bedeckt man lose mit einem Deckel, so dafs die Luft einströmen kann. Von Zeit zu Zeit nimmt man vom Zink mit einem eisernen Löffel das Zinkoxyd weg, damit frisches Metall mit der einströmenden Luft in Berührung kommt. Ein Theil des Zinkoxyds wird durch den Luftzug fortgerissen, indem eine sehr leichte wollige Masse (*Lana philosophica*, *Nihilum album*) sich bildet. Wenn man auf diese Weise alles Zink oxydirt hat, so schlämmt man das Oxyd mit Wasser ab, um es von anhängendem unverbrannten Metall zu trennen.

durch Fällung eines Salzes.

Durch Zersetzung von Zinksalzen erhält man es am leichtesten, wenn man die Verbindung von kohlensaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat glüht.

Eigenschaften.

Das durch Verbrennen erhaltene Oxyd leuchtet gleich nach der Bereitung eine Zeit lang im Dunkeln mit bläulicher Flamme. Bei der Darstellung des Zinks setzt sich manchmal in den Rissen der Destillationsgefäfse das Zinkoxyd in schwach gelblich gefärbten sechsseitigen Prismen an. Bei der Darstellung des Zinks und Messings verbrennt stets etwas Zink; dieses unreine Zinkoxyd ist unter dem Namen *Tutia* und *Pompholix* bekannt gewesen. Wird das Zinkoxyd erhitzt, so nimmt es eine gelbe Farbe an, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Das Zinkoxyd sowohl, welches durch Verbrennen des Zinks als auch das, welches durch Glühen von Zinksalzen erhalten wird, zieht Kohlensäure aus der Luft an, und beide sind, was die feine Vertheilung anbetrifft, wohl so wenig von einander verschieden, dafs man in ihren Wirkungen als Arzneimittel keine wesentlichen Unterschiede bemerken

kann. Beim Verschmelzen von Eisenerzen und andern Erzen, in denen Zink vorkommt, verflüchtigt sich das Zink, und verbrennt dort, wo die atmosphärische Luft zu den aus dem Ofen ausströmenden Gasarten Zutritt hat. Das Zinkoxyd setzt sich an die Gicht an und wird von Zeit zu Zeit weggebrochen (Ofenbruch).

Verbindungen des Zinkoxyds mit den Alkalien.

Das Zinkoxyd wird von Auflösungen des Kali, Natrons und Ammoniaks aufgelöst; Zink mit dieser Auflösung digerirt, oxydirt sich langsam unter Wasserstoffentwickelung. Setzt man zu einer Auflösung von Zinkoxyd in Kali etwas Alkohol, so gelingt es, eine in langen Nadeln krystallisirende Verbindung des Zinkoxyds mit Kali zu erhalten.

Zusammensetzung.

530. Die Zusammensetzung des Zinkoxyds kann man ermitteln, indem man Zink oxydirt, z. B. durch Salpetersäure, und das Salz glüht, wobei Zinkoxyd zurückbleibt. 100 Theile Zink verbinden sich mit 24,8 Theilen Sauerstoff, und in 100 Theilen Zinkoxyd sind 19,87 Theile Sauerstoff enthalten.

Schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol, $\dot{Zn}\dddot{S}$. Darstellung.

531. **Schwefelsaures Zinkoxyd.** Löst man Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure auf, und digerirt die Auflösung mit einem Ueberschufs von Zink, so fällt dieses die beigemengten Metalle, Eisen ausgenommen, heraus; zur Vorsicht leitet man, bis eine weifse Fällung entsteht, noch Schwefelwasserstoff durch die Auflösung. Um das Eisen zu trennen, setzt man kohlensaures und unterchlorichtsaures Natron, welches man sich verschafft, indem man den wässerigen Auszug aus dem Chlorkalk mit kohlensaurem Natron versetzt, hinzu, wodurch das Eisenoxydul in Eisenoxyd umgeändert und als solches gefällt wird, indem sich schwefelsaures Natron und Chlornatrium bilden; die Auflösung dampft man zur Krystallisation ab. Bis nahe zur gewöhnlichen Temperatur erkaltet, krystallisirt aus dieser Auflösung das Salz in durchsichtigen Krystallen, $\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$, deren Form ein gerades rhombisches Prisma ist; bei einer Temperatur über 30° bilden sich Krystalle, $\dot{Zn}\dddot{S}+6\dot{H}$, deren Form ein schie-

$\dot{Zn}\dddot{S}+7\dot{H}$.

$\dot{Zn}\dddot{S}+6\dot{H}$.

fes rhombisches Prisma ist. Beim Nickel kommen zwei Salze von derselben Form und ähnlicher Zusammensetzung vor. Im Handel erhält man es gewöhnlich in kleinen Krystallen, welche dem Aeufsern nach vom Bittersalz nicht zu unterscheiden sind, durch ihren metallisch zusammenziehenden Geschmack aber sogleich erkannt werden können. Der trocknen Luft ausgesetzt, verwittern die Krystalle allmählig; bei gewöhnlicher Temperatur lösen 2 Th. Wasser 1 Th. wasserfreies und 3 Th. krystallisirtes und bei der Kochhitze nahe 2 Th. wasserfreies und 14 Th. krystallisirtes Salz. Bei 100° der Luft ausgesetzt, verlieren sie so viel Wasser, dafs nur noch

$\dot{Zn}\dddot{S}+\bar{H}$.

1 At. zurückbleibt. Aus einer kochend heifsen Auflösung krystallisirt es in Körnern, gleichfalls nur mit 1 At. Wasser verbunden. Erst bei einer Temperatur von 210°—240° giebt es dieses Wasser ab.

Verbindungen mit schwefelsaurem Kali, Ammoniak und Natron.

Mit schwefelsaurem Ammoniak und Kali bildet es, wie das schwefelsaure Eisenoxydul, Nickeloxyd und Kobaltoxyd, Doppelsalze, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{Zn}\dddot{S}+6\bar{H}$ und $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\dddot{S}+\dot{Zn}\dddot{S}+6\bar{H}$, von gleicher Krystallform. Aus einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd und saurem schwefelsaurem Natron krystallisirt ein Doppelsalz, $\dot{Zn}\dddot{S}+\dot{Na}\dddot{S}+4\bar{H}$, in gut bestimmbaren Krystallen heraus.

$\dot{Zn}\dddot{S}+3\dot{Zn}\bar{H}+5\bar{H}$.

532. Digerirt man bei einer erhöhten Temperatur eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Zink, so entwickelt sich Wasserstoff und in Schuppen scheidet sich eine schwerlösliche Verbindung von schwefelsaurem Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat aus, $\dot{Zn}\dddot{S}+3\dot{Zn}\bar{H}+5\bar{H}$. Aufser dieser giebt es noch mehrere andere.

$\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\dddot{S}+\dot{Zn}$.

533. Leitet man Ammoniakgas in eine heifse concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd, bis sich der gebildete Niederschlag wieder aufgelöst hat, und läfst die Flüssigkeit erkalten, so sondern sich krystallinische der Stärke ähnliche Körner ab, $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\dddot{S}+\dot{Zn}$. Aus der klaren zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisiren nachher kleine deutliche Krystalle, $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\dddot{S}+\dot{Zn}\bar{N}\bar{H}^3+3\bar{H}$.

534. Für technische Zwecke, zur Firnifsbereitung nämlich und für die Kattundruckerei, wird das schwefelsaure Zinkoxyd im Grofsen aus der Blende (dem Schwefelzink) dargestellt. In Goslar wird die Blende in Haufen geröstet; Schwefel wird dabei als Nebenprodukt gewonnen, und ein grofser Theil der Blende oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Luft zu schwefelsaurem Zinkoxyd. Die heifse Masse trägt man in Kasten ein, welche man mit Wasser gefüllt hat; das Wasser löst das Salz leicht auf. Die Auflösung, wenn sie sich klar abgesetzt hat, schöpft man in einen andern Kasten und setzt noch, um sie concentrirter zu erhalten, eine Quantität heifses geröstetes Erz hinzu; die Auflösung schöpft man alsdann in einen Klärkasten, und nachdem sie vollkommen klar geworden ist, dampft man sie in bleiernen Pfannen ein und läfst sie in hölzernen Gefäfsen langsam krystallisiren. Die erhaltenen Krystalle schmilzt man in ihrem Krystallisationswasser, nimmt die auf der Flüssigkeit schwimmenden Unreinigkeiten mit einem Löffel weg, und läfst dann die geschmolzene Masse in hölzernen Mulden erkalten und fest werden. Aufser dem Zinkoxyd enthält sie Eisenoxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd, Manganoxydul und Magnesia. Auch in Schachtöfen, welche ungefähr dieselbe Construction wie der Kalkofen (s. oben §. 140.) haben, nur dafs sie kleiner und so eingerichtet sind, dafs viel Luft durchströmt und die Temperatur nicht zu hoch steigt, ferner in Flammenöfen röstet man in andern Gegenden die Blende, um Zinkvitriol daraus zu gewinnen.

Darstellung des Zinkvitriols im Grofsen.

535. Kohlensaures Zinkoxyd. Das neutrale kohlensaure Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ddot{C}$, kommt in der Natur vor, und zwar zuweilen krystallisirt als *Zinkspath;* man erhält es beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Kohlensäure als körniges Pulver.

Kohlensaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\ddot{C}$. Zinkspath.

Fällt man die verdünnte Auflösung eines Zinksalzes, z. B. des schwefelsauren, kochend mit kohlensaurem Na-

tron, wovon man einen geringen Ueberschufs anwenden mufs, damit man, wenn basisch schwefelsaures Zinkoxyd niedergefallen sein sollte, dieses vollständig zersetzt, so erhält man, indem Kohlensäure entweicht, ein lockeres, weifses, in Wasser unlösliches Pulver, welches aus kohlensaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, $2\dot{Z}n\ddot{C}+3\dot{Z}n\dot{H}$, besteht. Diese Verbindung kommt auch als Mineral vor, und ist unter dem Namen *Zinkblüthe* bekannt; glüht man sie, so bleibt reines Zinkoxyd zurück. Man kann diese Verbindung sehr zweckmäfsig zur Darstellung anderer Zinksalze anwenden. Geschieht die Fällung in der Kälte, so enthält der Niederschlag mehr Kohlensäure; die überschüssige Kohlensäure entweicht aber schon beim Trocknen an der Luft. Nach einer andern Untersuchung besteht er aus $\dot{Z}n\ddot{C}+2\dot{Z}n\dot{H}$; er enthält etwas schwefelsaures Natron. Für pharmaceutische Zwecke bereitet man es am besten, wenn man eine Auflösung von 2 Th. schwefelsaurem Zinkoxyd in 6 Th. Wasser unter fortdauerndem Umrühren zu einer Auflösung von $2\frac{1}{2}$ Th. krystallisirten kohlensauren Natrons in 30 Th. Wasser hinzusetzt. Den Niederschlag läfst man sich absetzen und filtrirt ihn durch einen leinenen Spitzbeutel.

($2\dot{Z}n\ddot{C}+3\dot{Z}n\dot{H}$. Zinkblüthe. *Zincum hydrico-carbonicum.*)

536. Essigsaures Zinkoxyd. Dieses Salz erhält man, wenn man Zinkoxyd oder die vorher erwähnte kohlensaure Verbindung in destillirter Essigsäure auflöst und die bis zur Krystallisation abgedampfte Auflösung langsam erkalten läfst, in gut bestimmbaren Krystallen, $\dot{Z}n\bar{A}+3\dot{H}$.

(Essigsaures Zinkoxyd, $\dot{Z}n\bar{A}+3\dot{H}$.)

537. Chlorzink. Destillirt man Quecksilberchlorid mit Zinkfeilspänen, oder leitet man zu Zink Chlorgas, so erhält man Chlorzink, welches ungefähr bei der Rothglühhitze sich überdestilliren läfst; es löst sich leicht in Wasser auf. Die wässerige Auflösung erhält man am besten, indem man Zink in Salzsäure auflöst. Da diese Auflösung, ohne dafs sie dabei fest wird, sich bis zu einer erhöhten Temperatur abdampfen läfst, und das

(Chlorzink, $ZnGl$.)

Wasser allmählig mit steigender Temperatur abgiebt, so eignet sie sich insbesondere gut als Bad, um darin Substanzen allmählig zu erhitzen, und bei derselben Temperatur so lange, wie man will, zu erhalten. Sie ist für viele Versuche dem Bade von leicht schmelzbaren Metallen und von Chlorcalcium vorzuziehen. Das Chlorzink wird in der Färberei angewandt. Löst man Chlorzink in heifsem wässerigen Ammoniak auf, so sondert sich beim Erkalten der concentrirten Auflösung eine Verbindung in bestimmbaren Krystallen aus.

Jodzink.

538. Jodzink. Jod mit Wasser übergossen und mit Zink digerirt, giebt eine farblose Auflösung von Jodzink, aus welcher, wenn sie unter der Luftpumpe abgedampft wird, es sich in octaëdrischen Krystallen aussondert, die an der Luft sogleich zerfliefsen. Es vereinigt sich mit Jodkalium, Jodnatrium, Jodammonium und Jodbarium zu krystallisirbaren, rasch an der Luft zerfliefsenden Verbindungen. Löst man Jodzink in Ammoniak auf, so erhält man prismatische Krystalle, welche wasserfrei sind, $Zn\bar{I}+2N\bar{H}^3$.

Cyanzink, $Zn\,\bar{C}y$.

539. Cyanzink erhält man auf dieselbe Weise wie die Nickelverbindung (s. oben §. 522.). Eine Doppelverbindung mit Kalium entsteht, wenn man Cyanzink in Cyankalium auflöst, und die Lösung abdampft; das Salz, $K\bar{C}y+Zn\bar{C}y$, krystallisirt in grofsen Octaëdern. Das Cyanzinknatrium, $Na\bar{C}y+2Zn\bar{C}y+5\ddot{H}$, erhält man auf dieselbe Weise. Diese Verbindungen kann man auch darstellen, wenn man in den Lösungen von Cyankalium oder Cyannatrium kohlensaures Zinkoxyd auflöst und abdampft. Die Ammoniakverbindung erhält man, wenn man Cyanzink in Ammoniak auflöst.

Schwefelzink, Blende, $Zn\,S$.

540. Schwefelzink kommt sehr verbreitet in der Natur vor, und ist unter dem Namen *Blende* bekannt; sie ist durchsichtig, gelblich gefärbt, andere Farben rühren von Beimengungen her; sie krystallisirt in Octaëdern. Wenn man Zink und Schwefel zusammen erhitzt, so

verfliegt der Schwefel, ehe die Verbindung beider Substanzen Statt findet; man kann diese Verbindung aber bewirken, wenn man Zink in gasförmigem Schwefel oder Zinkoxyd mit Schwefel erhitzt, wodurch man ein gelbliches Pulver erhält. Beim Ausschmelzen silberhaltiger Blenden setzt sich im Ofen das Schwefelzink eben so schön und ausgezeichnet krystallisirt an, wie es in der Natur vorkommt.

$ZnS + \dot{H}$. Setzt man zu einem neutralen Zinksalze Schwefelwasserstoff, welches eine Auflösung mit überschüssiger Säure nicht fällt, oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu, so erhält man einen weifsen Niederschlag, $ZnS + \dot{H}$, welcher erhitzt Wasser abgiebt und gelblich wird.

Darstellung des Zinks aus den Erzen. 541. Das Zink wird fast nur aus dem kohlensauren Zinkoxyd, $\dot{Zn}\ddot{C}$, dem *Galmei*, dargestellt; etwas gewinnt man aus dem Ofenbruch, sehr wenig aus dem *Zinkkieselerz*, $2\dot{Zn}^3\ddot{Si} + 3\dot{H}$, welches dem Galmei häufig beigemengt ist, und aus der Blende. Der Galmei kommt in den Kalksteinbildungen vom Uebergangsgebirge bis zu der Jurabildung, besonders im Muschelkalk, vor, und zwar gewöhnlich in abgeschlossenen Räumen, auf ähnliche Weise wie der Bleiglanz und der Eisenstein, so dafs er häufig auch Beimengungen von beiden, insbesondere von Eisenoxydhydrat enthält; aufserdem findet sich Thon beigemengt. Den Gehalt eines Erzes an Zink bestimmt man am besten durch die Analyse auf nassem Wege.

Calciniren des Galmei's. Der Galmei, von welchem der mechanisch anhängende Thon beim Trocknen abfällt, und der anhängende Kalkstein abgeschlagen wird, wird zuerst erhitzt, um Wasser und Kohlensäure auszutreiben; dieses geschieht entweder in einem Flammenofen, in dessen gewölbter Decke eine Oeffnung zum Eintragen des Erzes angebracht ist, oder in dem Raum *C* des Zinkofens (s. unten §. 545.), oder in einem Schachtofen, welcher dieselbe Einrichtung hat, wie der Kalkofen, und in dem der Calcinirungsprocefs auf ähnliche Weise geschieht, wie das Brennen des Kalks.

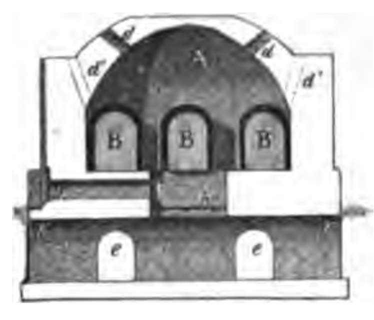
Durch Eisenoxyd erscheint der geröstete Galmei roth gefärbt. Die Blende mufs durch starkes Rösten in Zinkoxyd umgeändert werden, und dieses wird dann wie gerösteter Galmei behandelt. Der Ofenbruch besteht fast ganz aus Zinkoxyd.

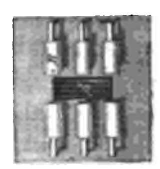
Um das Zink aus dem calcinirten Galmei, welcher dasselbe als Zinkoxyd enthält, zu gewinnen, mufs man ihn mit Kohle mengen und bis zur starken Rothgluth erhitzen; Kohlenoxydgas und gasförmiges Zink entweichen alsdann. Das Zinkgas mufs man in einen Raum leiten, worin es erkaltet, und dabei den Zutritt der Luft so viel als möglich abhalten; man kann das Zink also nur durch Destillation gewinnen. In England hat man grofse Tiegel mit einer ähnlichen Vorrichtung, wie bei dem Tiegel zur Darstellung des reinen Zinks (s. oben p. 404., §. 527.), angewandt. In der Nähe von Aachen und Iserlohn nimmt man die Destillation in horizontalen Röhren vor, wovon eine grofse Anzahl neben und über einander in einem Ofen erhitzt werden. Am wichtigsten ist die Darstellung des Zinks in Schlesien aus muffelähnlichen Destillationsgefäfsen in einem Ofen, welcher einem Glasofen sehr ähnlich ist.

Der Zinkofen.

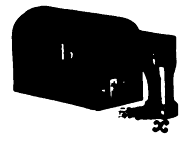
542. In einer Hütte stehen gewöhnlich zwei Oefen neben einander. Am vortheilhaftesten besetzt man jeden Ofen mit 10 Muffeln, wie der Grundrifs (s. unten p. 416., §. 545.) es darstellt. Um eine klare Ueber-







sicht der Construction des Ofens und der Operation zu geben, ist die Abbildung eines kleinen Ofens hinzugefügt. Unter dem Boden der Hütte führt in der Richtung des Rostes ein gewölbter Raum *k* von beiden Seiten zum Rost *h*, und zu *k* führen zwei andere gewölbte Räume *ee*; auf drei eingemauerten gufseisernen Balken liegen die Roststäbe *h*. Durch die Oeffnung *g* wird das Brennmaterial, und zwar in Schlesien Steinkohlen, auf den Rost *h* geworfen. Die Muffeln *B* stehen in zwei Reihen zu den beiden Seiten des Rostes, so dafs die Flamme des Brennmaterials, welche durch die Oeffnungen *dd'* der Decke entweicht, sie so viel als möglich umspielt. Vorn stehen die Muffeln in einem Gewölbe. Die Zwischenräume werden gut verschmiert. Die Muffeln werden über Chablonen aus einem Gemenge von feuerfestem Thon und zerstofsenen gebrannten Muffelscherben gemacht; die Höhe der mittleren Muffeln beträgt $1\frac{1}{2}$ Fufs und ihre Länge 3 Fufs. Wird eine Muffel schadhaft, so wird sie herausgenommen und in ihre Stelle eine andere, welche in einem besonderen Ofen glühend gemacht wird, glühend eingesetzt. Die vordere Seite der Muffel hat zwei Oeffnungen; die untere ist mit einer Platte *a* verschlossen, welche weggenommen wird, wenn man die Rückstände von der Destillation herausnehmen will; in der obern





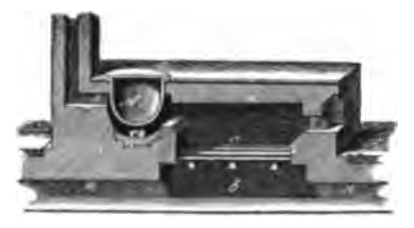
ist ein horizontales Rohr mit seinem perpendiculären Fortsatz eingesetzt. Dieses Rohr hat eine Oeffnung *i*, welche mit einer Platte während der Destillation verschlossen ist, und die man wegnimmt, wenn man mit der Schaufel das Gemenge eintragen will. Unten in dem perpendiculären Fortsatze ist ein Loch *x*, durch welches das erkaltete flüssige Zink in den darunter befindlichen Raum *t* tröpfelt. Damit keine zu starke Erkaltung von aufsen Statt findet, ist jedes Muffelgewölbe mit einer eisernen Thür *y* verschlossen. In jede Muffel trägt man gerösteten Galmei, gemengt mit einem gleichen Maafs, oder einem Drittel dem Gewicht nach, kleiner verkohlter Steinkohlenstücke (Cinder), welche durch den Rost der Feuerung fallen, und zwar in Wasser, wodurch sie sogleich gelöscht werden. Nimmt man statt Cinder Kohlenstaub, so füllt sich die Hütte bei der Destillation so mit fortgerissenem Kohlenstaub, dafs die Arbeiter sehr dadurch gehindert werden.

Die Destillation.

543. Galmei und Cinder nimmt man von der Gröfse einer Erbse oder etwas gröfser; 6 bis 8 Stunden nach dem Eintragen ist die Destillation in vollem Gange, in 24 Stunden ist sie vollendet. Dann trägt man sogleich ein zweites Gemenge durch die Oeffnung *i* ein. Nach drei Destillationen wird mit einer Krücke der Destillationsrückstand herausgenommen, welcher hauptsächlich aus Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Kalkerde und unvollkommen zersetztem Zinkkieselerz besteht. Bei der Destillation verbrennt stets etwas Zink, 2 bis 4 p. C. Das Zinkoxyd, welches beim Anfang der Destillation gewonnen wird, enthält, wenn das Erz Kadmiumoxyd enthielt, fast alles Kadmiumoxyd, da das Kadmium flüchtiger als das Zink ist, und kann daher zur Kadmiumdarstellung verwandt werden. Der calcinirte Galmei giebt ungefähr 40 p. C. Zink. Zu 1 Centner Zink verwendet man ungefähr 28 Cubikfufs Steinkohlen.

Das Umschmelzen des Zinks.

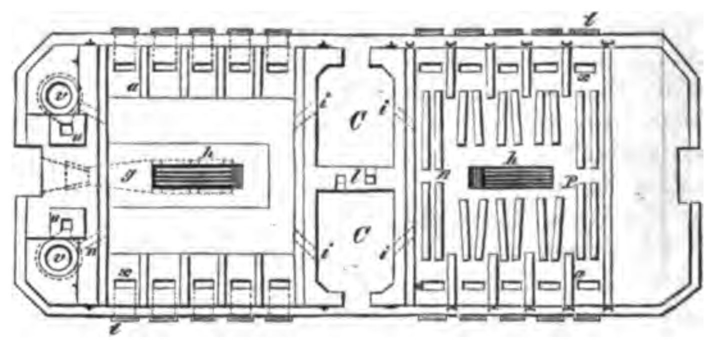
544. Das Zink, welches man bei der Destillation erhält, besteht aus einzelnen zusammenhängenden Tropfen; diese werden in dem eisernen Kessel *A*, welcher mit Lehm ausgeschmiert worden, umgeschmolzen. Da dieser Kessel vom Zink bald angegriffen wird und durchschmilzt, so



erhitzt man ihn mit einem Flammenfeuer, damit das Durchfliefsen des Zinks sogleich bemerkt wird, und man letzteres, so wie es herausfliefst, auffangen kann; zugleich werden mit diesem Flammenfeuer die Formen, welche auf dem Ofen stehen, und in welche man das Zink giefst, erwärmt, denn da es für das Auswalzen des Zinks nothwendig ist, dafs es eine zusammenhängende Masse bildet, so mufs man besonders vermeiden, dafs beim Erkalten sich hohle Räume bilden, was leicht geschieht, wenn an den kalten Wänden der Formen das Zink schon fest geworden ist, während es in der Mitte noch flüssig ist. (S. unten: Schmelzen des Kupfers.)

Grundrifs des Zinkofens.

545. Bei den am zweckmäfsigsten eingerichteten Oefen entweicht ein Theil der Flamme durch den Kanal *n*, er-

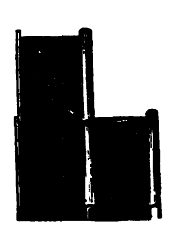


hitzt den Kessel *v*, worin man das Zink umschmilzt, und entweicht dann durch den Schornstein *u*; ein anderer Theil

Theil geht durch den Kanal *i* in den gewölbten Raum *C*, in welchen man Galmei einträgt, der darin calcinirt wird oder welchen man zum Glühen der Muffeln benutzt, und entweicht durch den Schornstein.

546. Der gröfste Theil des Zinks wird als Zinkblech verbraucht. Die gegossenen Platten werden bis zu der Temperatur, bei welcher das Zink am dehnbarsten ist, erwärmt (wozu man in Belgien Salzauflösungen anwendet, welche man in Pfannen kochend erhält) und unter glatten Walzen ausgewalzt, die man auf dieselbe Weise aufstellt, wie die zum Auswalzen des Eisens (s. oben §. 479.). Es übertrifft das Blei an Festigkeit, ist viel wohlfeiler als Kupfer, und wird von der Luft viel weniger angegriffen als Eisen. Zu Wasserbehältern (nur darf darin kein Wasser, welches genossen wird, aufbewahrt werden), also zu Badewannen u. dgl. eignet es sich vorzüglich gut; der Hauptverbrauch ist zum Dachdecken. Bei dieser Anwendung darf man aber die Zinkplatten nur an einer Stelle mit einem Nagel von Zink an die Unterlage befestigen und nicht zusammenlöthen, sondern jede Platte mufs sich frei über die andere hinschieben können, weil die starke Ausdehnung des Zinks durch die Wärme, welche für 100° nach einer Richtung $\frac{1}{322}$ beträgt, ein Zerreifsen des Dachs bewirken würde. Man schiebt daher die tiefer liegende Platte etwas unter die obere, und biegt den einen Seitenrand blos nach oben, den andern aber doppelt um, und zwar so, dafs zwischen beiden Biegungen ein Zwischenraum bleibt. Auch mufs, da eine hölzerne Unterlage stets die Oxydation des Zinks an den Berührungspunkten befördert, die Zinkplatte durch ein Zinkstück getrennt werden, welches, wenn es verdorben ist, weggenommen werden kann. Die Nägel müssen von Zink sein, weil rund um einen eisernen Nagel herum durch einen galvanischen Procefs das

Anwendung des Zinks.



Zink sich rasch oxydirt. Man pflegt die Zinknägel gewöhnlich zu giefsen.

Eine grofse Menge Zink wird auch zu verschiedenen Legirungen, wie zur Messingfabrication, und zur Anfertigung von Gufswaaren für architectonische Verzierungen verwandt. In Schlesien wird am meisten Zink gewonnen, im Jahr 1843 ungefähr 378,000 Centner.

Oft ist es nothwendig, Zinkblech zu beschreiben. Zu einer schwarzen Schrift nimmt man 1 Th. Grünspan, 1 Th. Salmiak, 10 Th. Wasser und 1 Th. gebrannten Kienrufs.

20. Kadmium.

Darstellung von reinem Kadmium.

547. Da das Kadmium bei der Rothglühhitze flüchtig ist, so kann man es rein erhalten, wenn man in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, oder in einer thönernen Retorte reines kohlensaures Kadmiumoxyd, welches man mit ungefähr 10 p. C. Kohlenpulver gemengt hat, so lange erhitzt, bis keine Gasarten mehr entweichen. Das Kadmium verdichtet sich im Halse der Retorte; häufig krystallisiren die Kugeln, welche sich ansetzen. Durch Schmelzen und langsames Erkalten erhält man das Metall gleichfalls krystallisirt, und zwar in den Formen des regulären Systems. Löst man das bräunliche Zinkoxyd, welches sich beim Beginn der Zinkdestillation bildet (s. oben §. 543.) und gewöhnlich 2 bis 6, zuweilen bis zu 11 p. C. Kadmiumoxyd enthält, in Schwefelsäure auf, und legt in die Auflösung zuerst Eisen, wodurch das Kadmium nicht gefällt wird und dann Zinkplatten hinein, so wird das Kadmium vollständig und rein daraus gefällt. Man wäscht es gut aus und schmilzt es zusammen.

Eigenschaften desselben.

Das Kadmium hat ein spec. Gew. von 8,7; es schmilzt, ehe es rothglüht; es läfst sich zu dünnen Platten leicht auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen, hat die Farbe und den Glanz des Zinks, und ist etwas härter und fester als dieses. An der Luft erhält

sich das Kadmium längere Zeit unverändert; erhitzt entzündet es sich und brennt mit Flamme. Mit verdünnten starken Säuren erhitzt, zersetzt es das Wasser; von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, indem sich die einzige, bisher bekannte Oxydationsstufe, das Kadmiumoxyd, bildet, welches 12,55 p. C. Sauerstoff enthält; seine Zusammensetzung wurde durch die Gewichtszunahme des Kadmiums bei der Oxydation ermittelt.

Kadmiumoxyd, $\dot{\text{C}}\text{d}$.

548. Das Kadmiumoxyd erhält man als hellbraunes Pulver, wenn man kohlensaures Kadmiumoxyd glüht, krystallinisch und von intensiv brauner Farbe, wenn man salpetersaures Kadmiumoxyd durch Hitze zersetzt, weil das Kadmiumoxyd sich aus dem schmelzenden Salze aussondert. Es ist unschmelzbar, hat ein spec. Gew. von 8,2, es ist unlöslich in Wasser; verbindet sich mit den farblosen Säuren zu farblosen Salzen; die Auflösungen derselben werden durch Kali und Natron gefällt, indem ein weifser Niederschlag, Kadmiumoxydhydrat, sich bildet, der weder von Kali und Natron, noch von den kohlensauren Salzen derselben aufgelöst wird. Von reinem Ammoniak wird es aufgelöst, aber nicht vom kohlensauren Ammoniak.

Kadmiumoxydhydrat.

Schwefelsaures, $\dot{\text{C}}\text{d}\dddot{\text{S}} + 4\dot{\bar{\text{H}}}$,

549. Schwefelsaures Kadmiumoxyd erhält man in gut bestimmbaren Krystallen, $\dot{\text{C}}\text{d}\dddot{\text{S}} + 4\dot{\bar{\text{H}}}$, wenn man eine concentrirte Auflösung desselben langsam an der Luft verdampfen läfst. Setzt man zu einer Auflösung des schwefelsauren Kadmiumoxyds nur wenig Kali hinzu, so scheidet sich eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, $\dot{\text{C}}\text{d}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{C}}\text{d}\dot{\bar{\text{H}}}$, in Schuppen aus. Das schwefelsaure Kadmiumoxyd verbindet sich mit dem schwefel sauren Kali und dem schwefelsauren Ammoniak zu Doppelsalzen, $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{C}}\text{d}\dddot{\text{S}} + 6\dot{\bar{\text{H}}}$ und $\text{NH}^3\dot{\bar{\text{H}}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{C}}\text{d}\dddot{\text{S}} + 6\dot{\bar{\text{H}}}$, von derselben Form.

kohlensaures Kadmiumoxyd, $\dot{\text{C}}\text{d}\ddot{\text{C}}$.

550. Kohlensaures Kadmiumoxyd, $\dot{\text{C}}\text{d}\ddot{\text{C}}$, erhält man, wenn man ein Kadmiumsalz mit kohlensaurem Ammoniak fällt; setzt man kohlensaures Ammoniak im

Ueberschufs hinzu, so löst dieses das Zinkoxyd, womit das Kadmium verunreinigt sein kann, auf, und man erhält das Kadmiumsalz rein.

Chlorkadmium

551. Chlorkadmium erhält man in kleinen Krystallen. Es schmilzt noch vor der Glühhitze und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; stärker erhitzt, sublimirt es. Aus einer concentrirten Lösung von Chlorkadmium und Salmiak scheiden sich zuerst silberglänzende Nadeln, $NH^3HCl + CdCl + \dot{H}$, und nach einiger Zeit, indem diese verschwinden, grofse Krystalle aus $NH^3HCl + CdCl$.

Jodkadmium.

552. Jodkadmium kann man in grofsen bestimmbaren Krystallen erhalten. Es wird bei erhöhter Temperatur in Jod und Kadmium zerlegt. Aus einer heifsen Auflösung desselben in Ammoniak erhält man beim Erkalten derselben ein krystallinisches Pulver, $CdI + NH^3$.

Cyankadmium, $CdCy$.

553. Cyankadmium. Uebergiefst man Kadmiumoxydhydrat mit Cyanwasserstoffsäure, so erhält man Cyankadmium, welches man, da es in Wasser löslich ist, erst durch Verdampfen der Flüssigkeit fest und krystallinisch erhält. Cyankadmiumkalium, $KCy + CdCy$, erhält man in grofsen Octaëdern, wenn man eine Auflösung von essigsaurem Kadmiumoxyd und Cyankalium mengt und zur Krystallisation abdampft. Es ist, wie die Zinkverbindung, wasserfrei und nach denselben Verhältnissen, wie diese, zusammengesetzt und isomorph mit ihr.

Schwefelkadmium. CdS, Greenokit.

554. Schwefelkadmium bildet sich, wenn man Kadmiumsalze durch Schwefelwasserstoffgas fällt; es ist ein gelbes Pulver. Bis zur Weifsglühhitze erhitzt, schmilzt es; beim Erkalten krystallisirt es. Man erhält es gleichfalls, aber nicht von derselben schönen Farbe, wenn man Kadmiumoxyd mit Schwefel erhitzt, wobei schweflichte Säure entweicht. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es in der Kälte, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, aufgelöst; von verdünnter dagegen wird es selbst in der Wärme nur wenig angegriffen.

Das Schwefelkadmium wird, wenn es wegen seines hohen Preises der Werth des Gegenstandes zuläfst, in der Malerei angewandt.

In der Natur kommt es unter dem Namen *Greenokit* in schönen Krystallen, jedoch selten, vor.

555. In Schlesien stellt man das Kadmium im Grofsen aus dem kadmiumhaltigen Zinkoxyd dar; dieses enthält 2 bis 6 p. C. Kadmiumoxyd. Es wird mit einem Viertel seines Gewichts Kohlenpulver in eisernen Cylindern, welche mit einem eisernen Rohr als Vorlage versehen sind, bis zum Rothglühen erhitzt; in der Vorlage sammelt sich das Kadmium als metallischer Staub an, mit Zinkoxyd und Zink gemengt. Dieses Pulver, welches ungefähr 20 p. C. Kadmium enthält, wird wieder mit Kohlenpulver der Destillation, bei einer Temperatur, welche nur eben dazu ausreicht, unterworfen, und diese Operation mit dem Uebergegangenen so lange wiederholt, bis das zusammengeschmolzene Metall sich unter dem Hammer stark dehnen läfst; eine kleine Menge Zink macht es spröde.

Darstellung des Kadmiums im Grofsen.

556. Das Kadmium kommt im Galmei vor, besonders trifft man in Schlesien zuweilen Galmei an, welcher viel Kadmium enthält, auch in dem Galmei mehrerer anderer Länder findet es sich; ferner als Schwefelkadmium, und als solches in der Zinkblende. Von *Cadmia fossilis*, Galmei, hat es seinen Namen erhalten.

Vorkommen des Kadmiums.

21. Wismuth.

557. Reducirt man basisch salpetersaures Wismuthoxyd mit schwarzem Flufs (kohlensaures Kali innig gemengt mit Kohle) bei gelinder Hitze, so erhält man das Wismuth als eine zusammengeschmolzene metallische Masse. Es hat eine weifse Farbe mit einem Stich ins Rothe, ein spec. Gew. von 9,8, einen blättrig-krystallinischen Bruch, ist spröde, und wenn es sehr rein ist, etwas biegsam. Es besitzt eine grofse Krystal-

Darstellung von reinem Wismuth

lisationskraft; man kann es daher leicht in grofsen Krystallen erhalten, welche Würfel sind, die häufig, wie beim Kochsalz, aus kleinen, treppenförmig auf einander gehäuften Krystallen bestehen. Man erhält sie sehr grofs, wenn man gereinigtes käufliches Wismuth krystallisiren läfst. Unter fortdauerndem Umrühren schmilzt man käufliches Wismuth mit etwas Salpeter; die dem Wismuth beigemengten fremden Substanzen oxydiren sich früher als das Wismuth, so dafs, wenn die Oberfläche einer herausgenommenen Probe nicht mehr roth oder blau, sondern grau oder gelb wird, diese oxydirt sind. Man reinigt die Oberfläche und läfst das Metall sehr langsam erkalten, indem man auf den Deckel des Tiegels einige Kohlen legt; ist es bis ungefähr zur Hälfte fest geworden, so durchstöfst man die Oberfläche, giefst das flüssige Wismuth in einen erwärmten Tiegel, und kann in diesem die Operation wiederholen. Den Tiegel zerschlägt man, und das Wismuth kann man in zwei Hälften zersägen.

in grofsen Krystallen.

Darstellung für pharmaceutische Zwecke.

Für pharmaceutische Zwecke reinigt man das Wismuth von fremden Metallen, besonders von Arsenik, indem man 64 Th. desselben mit 8 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Schwefel innig mengt und in einem bedeckten Tiegel die Masse eine Stunde lang im Schmelzen erhält.

Eigenschaften desselben.

Das Wismuth wird bei 264° fest; beim Festwerden dehnt es sich aus. Bei einer gröfseren Masse wird daher die schon erstarrte Oberfläche zersprengt und gehoben, oder flüssiges Wismuth dringt aus dem Innern heraus. Das feste Wismuth ist also leichter als das flüssige. Bei einer hohen Temperatur ist das Wismuth flüchtig. In trockner Luft verändert es sich nicht, in feuchter läuft es etwas an; bis zum Rothglühen erhitzt, brennt es mit einer kleinen blauen Flamme, indem Wismuthoxyd sich bildet. Das Wasser zersetzt es nicht, wenn es mit Säuren übergossen wird; mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, oxydirt es sich, indem schweflichte Säure

Verhalten gegen Sauerstoff

entweicht. Es zerlegt die Salpetersäure sehr rasch. Aufser dem Wismuthoxyde, welches sich auf diese Weise bildet, giebt es eine Wismuthsäure und sehr wahrscheinlich ein Wismuthoxydul. Das Wismuthoxyd enthält 10,13 p. C. Sauerstoff, welches man dadurch gefunden hat, dafs man das Wismuth vermittelst Salpetersäure oxydirt und die Flüssigkeit abgedampft und geglüht hat, wobei reines Wismuthoxyd zurückbleibt. Der Schwefel in der dem Oxyde entsprechenden Schwefelungsstufe verhält sich zu dem Schwefel in der niedrigern Schwefelungsstufe wie 3 : 2. Das Wismuthoxyd besteht daher aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff.

Oxydationsstufen.

Wismuthoxydul.

558. Das **Oxydul** erhält man mit Phosphorsäure verbunden, wenn man Wismuthoxyd in Phosphorsalz auflöst und eine Zeit lang der desoxydirenden Flamme aussetzt. Das klare Glas wird beim Erkalten schwarz; ist Wismuthoxyd darin enthalten, so bleibt es farblos. Andere Versuche, dieses Oxydul darzustellen, z. B. mit Zinnchlorür, mit Kali und Zucker, mit schweflichter Säure, sind ohne Erfolg geblieben; eben so wenig gelingt die Darstellung von Wismuthchlorür durch Leiten von Wasserstoff über Wismuthchlorid.

Wismuthoxyd, $\dddot{Bi}$.

559. Das **Wismuthoxyd** erhält man rein als ein strohgelbes Pulver, wenn man basisch salpetersaures Wismuthoxyd glüht; bei einer höheren Temperatur schmilzt es zu einem dunkelbraunen Glase; erkaltet sieht es gelb aus. Es hat ein spec. Gew. von 8,17. Giefst man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine Lösung von kaustischem Kali oder Ammoniak und digerirt es damit bei einer Temperatur unter 70°, so erhält man einen weifsen Niederschlag, $\dddot{Bi}\dot{H}$; dampft man dieses mit einem Ueberschufs von Kali ein, so giebt es das Wasser ab und wird gelb. Kocht man Wismuthoxydhydrat mit einer alkalischen Auflösung, so tritt ein Augenblick ein, in welchem der weifse Niederschlag in eine grofse Menge kleiner gelber und glänzender Nadeln

Wismuthoxydhydrat.

sich umändert, welche wasserfreies Wismuthoxyd sind. Zu den Säuren hat es keine grofse Verwandtschaft; die Salze, in denen keine gefärbte Säure vorkommt, sind farblos. Mehrere der löslichen Salze werden durch Wasser zerlegt, ein basisches Salz bildet sich, und ein Theil des Salzes bleibt in der verdünnten Säure aufgelöst, welche durch die Bildung des basischen Salzes frei geworden ist. Für die Bildung eines sauren Salzes sprechen keine Thatsachen; sie ist unwahrscheinlich, weil bei keiner Basis ähnliche saure Salze vorkommen, wie man sie z. B. bei der Zerlegung des salpetersauren Wismuthoxyds annehmen müfste, in welchem der Sauerstoff der Salpetersäure sich zu dem des Wismuthoxyds wie 20 : 1 verhalten würde. Das salpetersaure Wismuthoxyd, durch Kali zersetzt, giebt Wismuthoxydhydrat, welches sich weder in Kali noch in kohlensaurem Kali auflöst. Durch Schwefelwasserstoff werden die Wismuthsalze schwarz gefällt; Kupfer fällt daraus das Metall. Mehrere Wismuthoxydsalze kann man krystallinisch erhalten, z. B. das oxalsaure, das essigsaure, das ameisensaure, das bernsteinsaure.

Die Wismuthoxydsalze.

Salpetersaures Wismuthoxyd, $\ddot{B}i\ddot{N}^3+9\dot{H}$.

560. Salpetersaures Wismuthoxyd erhält man, wenn man Wismuth in Salpetersäure auflöst, beim Erkalten oder beim Verdampfen der Auflösung in grofsen Krystallen, $\ddot{B}i\ddot{N}^3+9\dot{H}$. Setzt man zu der Auflösung Wasser hinzu, so bildet sich ein Niederschlag, welcher zuerst käsig ist, bald nachher sich aber in krystallinische Schuppen umändert. Durch zu wenig oder zu viel Wasser, oder wenn freie Säure in der Auflösung vorhanden war, erhält man weniger; zuweilen löst sich der Niederschlag wieder auf, zuweilen findet er gar nicht Statt. Am meisten erhält man, wenn man Wismuth, wovon ein Ueberschufs genommen wird, in Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. auflöst, die Lösung so lange mit Wasser versetzt, bis der gebildete Niederschlag sich noch eben wieder auflöst, dann filtrirt, das Filtrat eindampft, bis in einem erkalteten Tropfen sich Krystalle bilden und die

$\ddot{B}i\ddot{N}+\dot{H}$. *Magisterium Bismuthi, Blanc de fard.*

Auflösung in die 15fache Menge Wasser vom angewandten Wismuth giefst. Den Niederschlag trennt man durch Filtration, prefst ihn ab und trocknet ihn. Er besteht aus $\dddot{Bi}\overset{.....}{N} + \dot{H}$. Durch warmes Wasser wird er zersetzt, indem ein noch basischeres Salz sich bildet. Diese Niederschläge enthalten das Wismuthoxyd frei von den Bestandtheilen, welche das käufliche Wismuth verunreinigen, mit Ausnahme von Arsenik.

Schwefelsaures Wismuthoxyd.

561. Schwefelsaures Wismuthoxyd. Setzt man zu einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd Schwefelsäure hinzu, so scheiden sich feine Nadeln aus, $\dddot{Bi}\dddot{S}^2 + 3\dot{H}$; auch wenn man concentrirte Schwefelsäure anwendet, erhält man nur diese basische Verbindung. Mit Wasser zersetzt es sich, so dafs man nach einer Zeitlang Auswaschen eine Verbindung erhält, welche aus $\dddot{Bi}\dddot{S} + 2\dot{H}$ besteht. Auch diese Verbindung wird durch längeres Auswaschen zersetzt, ihre Zusammensetzung macht es wahrscheinlich, dafs die erstere aus $\dddot{Bi}\dddot{S}\,2\dot{H} + \dot{H}\dddot{S}$ besteht; wasserfrei erhält man dieselbe Verbindung, $\dddot{Bi}\dddot{S}$, wenn man Wismuthoxyd in Schwefelsäure auflöst, die Auflösung eindampft und so lange erhitzt, bis sie gelb wird.

Kohlensaures,

562. Setzt man eine Auflösung von kohlensaurem Alkali zu der eines Wismuthoxydsalzes hinzu, so fällt basisch kohlensaures Wismuthoxyd, $\dddot{Bi}\ddot{C}$, nieder; es enthält kein Wasser.

oxalsaures Wismuthoxyd.

563. Oxalsaures Wismuthoxyd erhält man, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit reiner Oxalsäure versetzt, den Niederschlag mit Wasser auskocht und auswäscht, als ein weifses krystallinisches körniges Pulver, welches in kalter verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Es besteht aus $\dddot{Bi}^2\dddot{C}^4 + 3\dot{H}$, oder vielmehr, dem schwefelsauren Salze analog, aus $2(\dddot{Bi}\dddot{C} + \dot{H}\dddot{C}) + \dot{H}$.

Wismuthsäure, $\dddot{\bar{B}}i$.

564. Wismuthsäure. Leitet man in eine sehr concentrirte kochende Auflösung von Kali, zu der frisch bereitetes Wismuthoxydhydrat gesetzt ist, Chlor, so bildet sich ein rother Körper, welcher aus einem Gemenge von etwas Wismuthoxyd mit wismuthsaurem Kali, $\dot{K}\dddot{\bar{B}}i + \dot{\bar{H}}$, besteht. Durch Filtration trennt man ihn von der Flüssigkeit, welche bald grün, bald roth von etwas gelöstem wismuthsauren Kali gefärbt ist. Den rothen Niederschlag digerirt man, nachdem er ausgewaschen ist, mit verdünnter Salpetersäure, welche das Kali und das Wismuthoxyd bis auf einen kleinen Rückstand auszieht und die wasserhaltige Säure, $\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{B}}i$, als rothes Pulver zurückläfst.

$\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{B}}i$.

Kocht man Wismuthsäurehydrat mit kaustischem Kali, so löst sich etwas auf; durch Zusatz einer Säure erhält man aus der Lösung einen röthlichen Niederschlag; was sich nicht löste, behält seine rothe Farbe, enthält aber Kali. Diese Säure hat nur sehr schwache Verwandtschaft zu den Basen.

Verbindungen der Wismuthsäure mit Wismuthoxyd. $\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i$.

Wenn man salpetersaures Wismuthoxyd mit unterchlorichtsaurem Kali, welches mit einem Ueberschufs von Kali versetzt ist, fällt und damit kocht, so erhält man ein braunes Pulver, welches man für Wismuthsuperoxyd angesehen hat, unstreitig aber wismuthsaures Wismuthoxyd ist, $\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i$. Kocht man das rothe Hydrat mit Salpetersäure, so entwickelt sich Sauerstoff, seine Farbe wird heller und zuletzt ändert es sich in ein orangegelbes Pulver um, $\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i + 4\dot{\bar{H}}$, welches nur nach längerer Digestion mit Salpetersäure vollständig zersetzt wird.

$\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i + 4\dot{\bar{H}}$.

Wasserfrei erhält man die Wismuthsäure, wenn man die concentrirte Kalilösung, in welcher man das Wismuthoxyd suspendirt, um dieses mit Chlor zu behandeln, nicht in so grofsem Ueberschufs anwendet, wie bei der oben angeführten Darstellung als braunes Pulver. Sie verbindet sich nicht mit Kali; kocht man sie damit und leitet Chlor hinein, so ändert sie sich in die rothe wasserhaltige Säure um; kocht man sie mit Salpetersäure, so ändert sie sich in ein grünes Pulver um, $\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i^3$.

$\dddot{\bar{B}}i\,\dddot{\bar{B}}i^3$.

565. **Wismuthchlorid**, $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$, bildet sich, wenn man zu Wismuth Chlor leitet; die Verbindung findet unter Feuerscheinung Statt. Am leichtesten erhält man sie, wenn man 1 Th. Wismuth mit 2 Th. Quecksilberchlorid destillirt. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist das Wismuthchlorid fest, aber nicht krystallinisch; erwärmt, schmilzt es; stärker erhitzt, destillirt es über. An der Luft zieht es Wasser an und vereinigt sich damit; diese Verbindung krystallisirt, $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3 + 2\dot{\overline{H}}$. Durch vieles Wasser wird es zerlegt.

Wismuthchlorid, $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$.

Giefst man eine salpetersaure Wismuthlösung in eine sehr verdünnte Kochsalzlösung, so fällt ein schnee weifses Pulver nieder; giefst man sie in eine verdünnte Chlorwasserstoffsäure, so sondern sich krystallinische Schuppen aus, welche, bei 100° getrocknet, aus $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3 + 2\ddot{\overline{Bi}}$ bestehen. Eine salpetersaure Wismuthauflösung, aus welcher Wasser nichts mehr niederschlägt, wird durch eine Kochsalzauflösung noch gefällt.

Blanc de fard, de perle, $\overline{Bi}\,\overline{Cl}^3 + 2\ddot{\overline{Bi}}$.

Löst man 2 Th. Wismuthoxyd in Salzsäure auf und setzt 1 Th. Chlorkalium hinzu, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung bestimmbare Krystalle, $2K\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$; nimmt man auf 3 Th. Oxyd 2 Th. Chlorkalium, gleichfalls bestimmbare Krystalle, $3K\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$; nimmt man auf 3 Th. Wismuthoxyd 4 Th. Chlorwasserstoffammoniak, so erhält man grofse wasserfreie Krystalle, $3\overline{NH}^3\overline{HCl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$; nimmt man auf 5 Th. Wismuthoxyd 2 Th. Chlornatrium, so erhält man luftbeständige Krystalle, $2Na\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3 + 2\dot{\overline{H}}$.

$2K\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$.
$3K\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$
$3\overline{NH}^3\overline{HCl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3$.
$2Na\overline{Cl} + \overline{Bi}\,\overline{Cl}^3 + 2\dot{\overline{H}}$.

566. **Wismuthjodid.** Jodkalium zu einer Auflösung eines Wismuthsalzes gesetzt, giebt einen krystallinischen braunen Niederschlag. Löst man diesen Niederschlag in Jodwasserstoffsäure auf und verdünnt die Lösung mit etwas Wasser, so fällt reines Wismuthjodid, $\overline{Bi}J^3$, nieder; mit viel Wasser versetzt und ausgewaschen ändert es sich in ein rothes Pulver um, $\overline{Bi}J^3 + 2\ddot{\overline{Bi}}$. Verdampft man die jodwasserstoffsaure Lösung des Wismuthjodids über Schwe-

Wismuthjodid, $\overline{Bi}J^3$.

felsäure, so erhält man bestimmbare Krystalle, $BiJ^3 + HJ + 8\dot{H}$. Wismuthjodid in Jodkalium gelöst, giebt beim Abdampfen tafelförmige Krystalle, $2KJ + BiJ^3 + 4\dot{H}$. Versetzt man die Auflösung des Wismuthjodids in Jodwasserstoff mit Jodkalium, so bilden sich beim Abdampfen der Lösung kleine schwarze Krystalle, $(2KJ + BiJ^3) + (2KJ + HJ)$.

Schwefelwismuth, BiS^3. Wismuthglanz.

567. Schwefelwismuth, welches dem Wismuthoxyd entspricht, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man ein Wismuthsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Es schmilzt bei der Rothglühhitze und giebt Schwefel ab; erkaltet erstarrt es zu einer blättrig-krystallinischen bleigrauen Masse. Es kommt in der Natur unter dem Namen *Wismuthglanz* krystallisirt vor.

BiS.

Schmilzt man Schwefel mit überschüssigem Wismuth, so erhält man eine Verbindung, BiS, welche einer niedrigern Oxydationsstufe entspricht. Sie löst sich in allen Verhältnissen im Wismuth auf und sondert sich beim Erkalten desselben in Krystallen aus, ehe das Wismuth selbst fest wird. Gießt man dieses daher ab, so erhält man die Krystalle isolirt.

Vorkommen in der Natur.

568. In der Natur kommt das Wismuth am häufigsten metallisch (gediegen) vor, außerdem kommen Schwefelwismuth und mehrere Verbindungen des Schwefelwismuths mit andern Schwefelmetallen vor; die übrigen Verbindungen sind sehr selten.

Darstellung des Wismuths

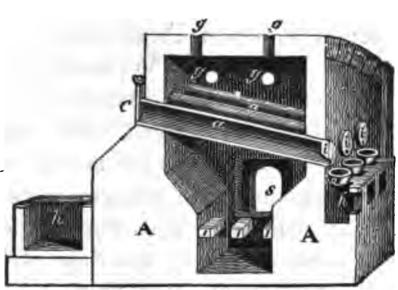
Das Wismuth wird auf dem sächsischen Erzgebirge im Großen gewonnen; es kommt dort an verschiedenen Orten zu Schneeberg, Johann-Georgenstadt u. s. w. metallisch in den Gängen vor. Zu Schneeberg durchzieht es in Schnüren den Speiskobalt, so daß derselbe dadurch ein gestricktes Ansehen erhält.

aus den Erzen.

Aus den Erzen gewinnt man das Metall, indem man sie bis zum Schmelzen des Wismuths erhitzt, und das Wismuth, welches herausfließt, sich sammeln läßt (man saigert es aus). In Schneeberg verwendet man dazu Erze, welche 4 bis

9 p. C. Wismuth enthalten; im Durchschnitt enthält das Erz $6\frac{1}{2}$ p. C. Durch Handscheidung werden die Ganggesteine von den Erzen so viel als möglich getrennt, und diese zu Stücken von der Gröfse einer Haselnufs zerschlagen. Die Erhitzung geschieht in gufseisernen Röhren *a*, wovon vier in einen vierkantigen Ofen *A*, welcher überwölbt ist, gelegt werden. Die Röhren haben 5 Fufs Länge und 1 Fufs Durchmesser; sie werden durch Holz, welches man durch die Thür *s* auf den Rost 111 wirft, bis zum Rothglühen erhitzt. Der Zug wird durch die Löcher *gg* im Gewölbe so geleitet, dafs die Röhren dadurch gleich stark erhitzt werden. In das glühende Rohr trägt man mit einer Schaufel das Erz ein, und füllt es damit bis zur Hälfte der Höhe und bis zu drei Viertel der Länge nach, und hängt alsdann das Eisenblech *c* vor die Oeffnung; die niedriger liegende Oeffnung des Rohres ist mit einer Eisenplatte *i* verschlossen, worin unten eine Oeffnung angebracht ist, durch welche das Wismuth abfliefst. Hört es auf zu fliefsen, so rührt man das Erz mit einer dreizackigen Harke um, und wenn kein Wismuth mehr abfliefst, wird der glühende Rückstand mit einer Krücke in den Kasten *h* herausgezogen, worin Wasser zur raschen Abkühlung befindlich ist. In die Röhren wird darauf sogleich neues Erz eingetragen. Das Wismuth fliefst aus der Oeffnung des unteren Endes, welche mit einem Spiefs stets offen erhalten wird, in die eisernen Schalen *o*, in welche man etwas Kohlenpulver hineinlegt, um das Wismuth vor der Oxydation zu schützen; sie stehen in vierkantigen Löchern *k*, unter denen glühende Kohlen liegen. Das flüssige Wismuth wird alsdann in vierkantige Gefäfse oder in andere Schalen übergeschöpft, welche inwendig die

Der Wismuthsaigerofen.



Form haben, in der man das Wismuth im Handel trifft.

Gewinnung aus der Kobaltspeise.

569. Wenn das Kobalterz, aus welchem man das Wismuth ausgesaigert hat, und die Kobalterze, welche man ihres geringen Wismuthgehalts wegen nicht aussaigern kann, zur Darstellung der Smalte angewandt werden, so erhält man im Hafen unter der Glasschicht eine Schicht Kobaltspeise, und darunter metallisches Wismuth, weil dieses am schwersten ist. Man schmilzt gewöhnlich die Kobaltspeise und das Wismuth von mehreren Tiegeln in einem zusammen, schlägt das Wismuth so viel als möglich ab, legt die Speise auf eine geneigte eiserne Platte und umgiebt sie mit glühenden Kohlen, welche das Wismuth abschmelzen, das auf der Platte herunter in eine Rinne und aus dieser in einen Tiegel fliefst.

Beimengungen des Wismuths.

570. Das aus der Speise dargestellte Wismuth enthält aufser etwas Blei ein wenig Arsenik, welches letztere überhaupt häufig im Wismuth vorkommt. Am häufigsten ist aber das Wismuth durch Schwefelwismuth verunreinigt, wovon man es gröfstentheils reinigen kann, wenn man es schmilzt, und nahe vor dem Punkt, bei welchem das Wismuth fest wird, ausgiefst; das Schwefelwismuth, welches früher erstarrte, bleibt in bestimmbaren Krystallen zurück. Das Wismuth mufs darauf mit Salpeter geschmolzen werden, um es ganz davon zu reinigen.

Anwendungen des Wismuths zur Glasmalerei.

571. Das Wismuthoxyd verhält sich ähnlich wie das Bleioxyd gegen Kieselsäure und gegen Glas; man wendet es defswegen an, um Farben auf Glas, und um Gold auf Porcellan aufzutragen und einzubrennen.

Leicht flüssige Legirungen

572. Wismuth, Zinn und Blei bilden Legirungen, welche bei einer niedrigen Temperatur schmelzen. Eine Legirung von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei, 3 Th. Zinn schmilzt bei 94°,5; von 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei bei 93°,75. Vermehrt man die Zinn- und Bleimenge, so kann man Legirungen von höheren Schmelz-

punkten erhalten. Man wendet diese Legirung zum Stereotypiren, zum Abklatschen von Holzschnitten und ähnlichen Zwecken an. Der Holzschnitt wird zuerst vermittelst einer Presse in eine Metallmasse abgeprägt, welche jenseits des Kochpunkts des Wassers schmilzt, dann wird diese Matrize mit der Hand auf eine sehr leichtflüssige Legirung geschlagen, und dieser Abklatsch auf Holz genagelt; die Legirungen läfst man so lange erkalten, bis sie anfangen breiig zu werden. Auf diese Weise sind die im Texte dieses Lehrbuches eingedruckten Abbildungen angefertigt. Aehnliche Legirungen von verschiedenen Schmelzpunkten hat man anzuwenden versucht, um dem Springen der Dampfkessel vorzubeugen, indem man mit einer Platte von der Legirung ein kurzes Rohr, welches in den Dampfkessel eingeschroben war, verschlofs: stieg die Temperatur der Dämpfe bis zum Schmelzpunkt der Legirung, so schmolz die Platte und die Dämpfe konnten entweichen.

zum Abklatschen

573. In der Medicin wird *Magisterium Bismuthi* angewandt, und als Schminkmittel wird *Blanc de fard* und *Blanc de perle* gebraucht. Diese Schminkmittel verderben die Haut, welche darnach gelb und lederartig wird; aufserdem werden sie durch die kleinste Menge Schwefelwasserstoff braun.

Anwendung des Wismuths in der Medicin, als Schminkmittel.

22. Uran.

574. Bei der Darstellung des Urans verfährt man auf ähnliche Weise wie bei der des Magnesiums; auf 2 Theile grünes Uranchlorür nimmt man 1 Theil Kalium. Man schüttet portionsweise und abwechselnd das Kalium und das Uranchlorür, indem man vorsichtig den Zutritt wasserhaltiger Luft oder Feuchtigkeit vermeidet, in einen kleinen eisernen Tiegel, den man nur gelinde zu erhitzen braucht, damit die Einwirkung Statt findet. Späterhin steigert man die Temperatur bis zur Verflüchtigung des Kaliums. Man darf keinen Platintiegel anwenden, weil

Darstellung des Urans.

man sonst Uran-Platin, dem Uran beigemengt, in Blättchen und Fäden von metallischem, silberähnlichen Glanz erhält. Wenn man die zurückbleibende Masse mit Wasser auszieht, so bleibt das Uran als schwarzes Pulver zurück.

Eigenschaften desselben.

Es ist sehr brennbar, das Wasser zersetzt es nicht, in verdünnten Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwickelung auf, indem sich Uranoxydulsalze bilden. Mit Chlor verbindet es sich zu grünem Chlorür, mit Schwefel bei der Kochhitze desselben und zwar mit beiden unter Lichtentwickelung.

Oxydationsstufen.

Es verbindet sich in 2 Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Oxydul und zu Oxyd. Dem Oxydul entspricht die grüne Chlorverbindung, die Zusammensetzung desselben ist durch die Untersuchung der letzteren ermittelt worden, die des Oxyds läfst sich am besten durch Glühen des essigsauren Uranoxyd-Kali oder Natron bestimmen; das Atomgewicht des Urans beträgt nach dieser Bestimmung 746,36. Bei gleicher Menge Metall verhält sich der Sauerstoff im Oxydul zu dem im Oxyd wie 2 : 3. Das Oxydul besteht aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff. Beide Oxyde verbinden sich mit Säuren. Die Oxydulsalze sind dunkelgrün, die Oxydsalze gelb. Die Fällungen der Auflösungen derselben durch Alkalien haben dieselben Farben. Durch Schwefelwasserstoff werden sie nicht gefällt; Schwefelwasserstoff-Ammoniak bringt in den gelben Salzen einen dunkelgrünen Niederschlag (Uranoxydul) hervor.

Uranoxydul, $\dot{U}$.

575. Das Uranoxydul, $\dot{U}$, erhält man, wenn man das käufliche gelbe Uranoxyd in Salzsäure auflöst, die Auflösung mit einem Ueberschufs von Salmiak und eben so viel Kochsalz versetzt, zur Trockne verdampft und bis zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzt. Beim Auflösen der Masse in Wasser bleibt das Uranoxydul als dunkelgrünes krystallinisch glänzendes Pulver zurück. Bei diesem Procefs reducirt sich das Oxyd zu Oxydul auf Kosten des Ammoniaks des Salmiaks und aus der schmelzenden

zenden

zenden Masse kann sich der für sich unschmelzbare Körper krystallinisch aussondern. In diesem Zustande wird es von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure nur schwach angegriffen, von Salpetersäure aber, indem es sich auf Kosten eines Theiles derselben oxydirt, leicht aufgelöst. Leitet man über glühendes Uranoxydoxydul so lange Wasserstoffgas, als dieses noch Wasser bildet, so erhält man das Uranoxydul als braunes Pulver.

Uranoxydulhydrat, $\ddot{U}\dot{H}$,

Fällt man eine Auflösung des Uranchlorürs in Wasser mit Ammoniak, so erhält man einen braunen Niederschlag, Uranoxydulhydrat, welcher durch Trocknen beim Ausschlufs der Luft schwarz wird, erhitzt, sein Wasser abgiebt und dann gegen Säuren wie das nach der vorher angegebenen Vorschrift bereitete sich verhält. Das Hydrat besteht aus $\ddot{U}+\dot{H}$.

Das Uranoxydul ist eine schwache Basis. Versetzt man Uranchlorürlösung mit einem kohlensauren Alkali, so entweicht Kohlensäure und Oxydulhydrat scheidet sich aus. Viele Verbindungen des Uranoxyduls mit Säuren sind dargestellt worden; in bestimmbaren Krystallen hat man nur das schwefelsaure Salz erhalten.

Oxalsaures Uranoxydul.

576. Oxalsaures Uranoxydul fällt als grünlich weifses Pulver, $\ddot{U}\ddot{\bar{C}}+3\dot{H}$, nieder, wenn man Oxalsäure zu einer Lösung von Uranchlorür hinzusetzt.

Schwefelsaures Uranoxydul, $\ddot{U}\dddot{S}+4\dot{H}$.

577. Schwefelsaures Uranoxydul erhält man in erkennbaren Krystallen, $\ddot{U}\dddot{S}+4\dot{H}$, wenn man eine Auflösung von Uranchlorür mit Schwefelsäure versetzt und eindampft, oder wenn man das Oxydul in concentrirter Schwefelsäure auflöst. Es ist luftbeständig, durch Wasser wird es zersetzt, indem sich ein hellgrünes basisches Salz, $\ddot{U}\dddot{S}+\ddot{U}\dot{H}+2\dot{H}$, ausscheidet.

$\dot{K}\dddot{S}+2\ddot{U}\dddot{S}+\dot{H}$.

Das schwefelsaure Uranoxydul erhält man, mit Kali verbunden, als eine grüne krystallinische schwerlösliche Salzkruste, $\dot{K}\dddot{S}+2\ddot{U}\dddot{S}+\dot{H}$, und mit schwefelsaurem Ammoniak als kleine dunkelgrüne kugelig gruppirte Kry-

stalle, $NH^3 \dot{H}\ddot{S} + \dot{U}\ddot{S}$, welche leichter löslich sind als das Kalisalz, wenn man die Auflösungen des Uransalzes mit denen der alkalischen Salze mischt und krystallisiren läfst.

Uranchlorür, U Cl.

578. Uranchlorür erhält man, wenn man ein Gemenge von Uranoxydoxydul mit Kohle, welches man am besten darstellt, wenn man 3 Th. Uranoxydoxydul mit 2 Th. Zucker mengt und beim Ausschlufs der Luft erhitzt, in einem Glasrohr rothglüht (auf ähnliche Weise wie bei den Verbrennungsprocessen organischer Körper mit Kupferoxyd s. Band I.) und darüber trocknes Chlorgas leitet. Auf dieselbe Weise wie bei Darstellung des Aluminiums verbindet sich die Kohle mit dem Sauerstoff des Uranoxydoxyduls zu Kohlensäure und Uranchlorür setzt sich in dem hintern Theile des Rohres, welchen man leer läfst und nicht erhitzt, als eine krystallinische Masse an. Erhitzt schmilzt es, bei der Rothglühhitze destillirt es über, sein Gas ist roth; an der Luft zerfliefst es rasch und in Wasser löst es sich sehr leicht mit grüner Farbe; will man es daher aufbewahren, so schmilzt man das Rohr nahe bei dem Uranchlorür zu.

Leitet man über erhitztes Uranchlorür Wasserstoff, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und man kann ein Drittel des Chlors auf diese Weise wegnehmen. Der braune fasrige Rückstand löst sich leicht im Wasser mit rother Farbe auf, sehr bald entwickelt sich aber Wasserstoff, die Auflösung wird grün und ein violettes Pulver setzt sich ab.

Uranoxydoxydul, $\dot{U}\ddot{U}$.

579. Uranoxydoxydul erhält man, wenn man das salpetersaure Uranoxyd so lange erhitzt, als es noch eine Veränderung erleidet. Es ist tief dunkelgrün. Von Salpetersäure wird es bei gelinder Wärme zu Oxyd oxydirt, welches sich mit der Säure zu einem in Wasser löslichen Salze verbindet; in verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst, von concentrirter bei 100° nach einiger Zeit mit schön grüner Farbe. Wird diese Lösung mit Ammoniak gesättigt, so erhält man einen grau-

grünen Niederschlag, Uranoxydoxydulhydrat. Verdünnt man die Lösung mit Alkohol, so scheidet sich basisch schwefelsaures Uranoxydul, $\dot{U}\dddot{S}+\dot{U}\dot{\bar{H}}+2\dot{\bar{H}}$, aus und die Auflösung enthält schwefelsaures Uranoxyd. Durch Wasserstoff wird es bei der Rothglühhitze zu Uranoxydul reducirt, wobei es $3\frac{1}{2}$ p. C. an Gewicht verliert. Es besteht demnach aus $\dot{U}\ddot{\bar{U}}$.

Uranoxydoxydulhydrat.

580. Uranoxyd erhält man, wenn man Uranoxydhydrat bis nahe an 300° erhitzt. Es ist ziegelroth. Das Hydrat stellt man am leichtesten dar, wenn man salpetersaures Uranoxyd so lange erhitzt, bis keine Salpetersäure mehr entweicht, und den Rückstand mit Wasser, welches basisch salpetersaures Uranoxyd auflöst, auszieht. Man erhält es auch, wenn man Uranoxydoxydulhydrat, welches man auf verschiedene Weise gewinnen kann, indem man z. B. eine Lösung von oxalsaurem Uranoxyd dem Sonnenlichte aussetzt, an der Luft sich oxydiren läfst. Das Hydrat ist ein hellgelbes Pulver, $\ddot{\bar{U}}+2\dot{\bar{H}}$, die Hälfte des Wassers giebt es bei 100° ab. Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren, besonders in zweifach-kohlensauren Alkalien auf; aus den concentrirten Auflösungen erhält man gelbe Doppelsalze in Krystallen; am leichtesten, wenn man die Auflösung von salpetersaurem Uranoxyd so lange mit kohlensaurem Alkali versetzt, bis der Niederschlag sich vollständig aufgelöst hat. War die Auflösung nicht zu verdünnt, so scheiden sich nach einiger Zeit die Doppelsalze in Krystallen aus.

Uranoxyd, $\ddot{\bar{U}}$, Uranoxydhydrat, $\ddot{\bar{U}}\dot{\bar{H}}^2$, verbindet sich mit Säuren

Gegen starke Basen verhält sich das Uranoxyd als eine Säure; zersetzt man ein Uranoxydsalz durch eine stärkere Basis, so fällt eine Verbindung der Basis mit dem Uranoxyd nieder, also wenn man salpetersaures Uranoxyd durch Kali, Natron oder Ammoniak fällt, so erhält man Verbindungen dieser Basen mit dem Uranoxyd, welche durch Auswaschen nicht zersetzt werden. Man kann die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Zinkoxyd u. s. w. glü-

und mit Basen

hen, ohne dafs das Uranoxyd Sauerstoff abgiebt. Der Sauerstoff der Basis verhält sich in den Verbindungen des Kali's und Natrons zu dem der Säure wie 1 : 6. Die Verbindung des Uranoxyds mit Kali und Natron erhält man am besten, wenn man die essigsauren Doppelsalze beim Zutritt der Luft glüht; Wasser zieht aus dem geglühten Rückstand selbst beim Kochen kein Alkali aus. Reducirt man diese Uranoxydverbindungen mit Wasserstoff, so erhält man das Uranoxydul entweder verbunden mit der Basis, oder gemengt mit dem Metall der Basis oder der Basis selbst, im feinvertheilten Zustande; es entzündet sich wie feinvertheilte Metalle von selbst an der Luft (Bd. I., s. Pyrophor).

Salpetersaures Uranoxyd, $\dot{U}\dot{N} + 6\dot{H}$.

581. Salpetersaures Uranoxyd. Das salpetersaure Uranoxyd erhält man leicht durch Umkrystallisiren rein und in gut bestimmbaren Krystallen. Man kann es sehr leicht aus dem Uranpecherz (Pechblende) gewinnen, welches in den Gängen von Johann-Georgenstadt und an andern Orten in grofsen, derben Massen vorkommt. Diese sind mit Bleiglanz durchzogen und in denselben kann man Kupferkies, Arsenikkies, Bleiglanz und Arsenikkobalt, nebst den Ganggesteinen, Thon u. s. w. oft in grofser oder geringer Menge erkennen. Das fein gepulverte Mineral wird so lange mit verdünnter Salpetersäure übergossen und damit erwärmt, als noch eine Einwirkung Statt findet. Das Uranoxydoxydul, welches der Hauptbestandtheil der Pechblende ist, oxydirt sich dabei leicht zu Uranoxyd, welches sich mit der Salpetersäure verbindet. In die filtrirte Flüssigkeit, worin noch Eisenoxyd, Kobaltoxyd, Manganoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd und arsenichte Säure enthalten sind, wird Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelarsenik gefällt und durch Filtration getrennt werden. Die Flüssigkeit wird darauf zur Trockne gedampft und der Rückstand in Wasser gelöst, wobei die Oxyde des Eisens, Mangans und Kobalts zurückbleiben. Die gelbe Flüssigkeit wird zur Krystallisation

abgedampft und die beim Erkalten erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren gereinigt. Sie, $\ddot{\bar{U}}\dddot{\ddot{N}}+6\dot{\bar{H}}$, sind gelb gefärbt, in der Hälfte ihres Gewichts Wasser löslich und verwittern ein wenig in trockner Luft.

Schwefelsaures Uranoxyd.

582. **Schwefelsaures Uranoxyd** erhält man, wenn man das salpetersaure Salz mit Schwefelsäure versetzt und abdampft, den Rückstand in wenig Wasser auflöst und die Auflösung hinstellt. Nach einiger Zeit scheiden sich citronengelbe Krystalle aus, $\ddot{\bar{U}}\dddot{S}+3\dot{\bar{H}}$; bei 300° verliert es seinen Wassergehalt. Es ist in 5 Th. kaltem und 3 Th. kochendem Wasser löslich. Versetzt man eine Lösung desselben mit schwefelsaurem Kali, so scheiden sich citronengelbe Krystallkrusten aus, $\dot{K}\dddot{S}+\ddot{\bar{U}}\dddot{S}+2\dot{\bar{H}}$, welche in kochendem Wasser viel leichter löslich sind, als in kaltem; bei 120° geben sie ihr Krystallwasser ab, bei der Rothglühhitze werden sie noch nicht zersetzt. Auf dieselbe Weise und durch Verdampfen erhält man schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniak in bestimmbaren Krystallen, $\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\ddot{\bar{U}}\dddot{S}+2\dot{\bar{H}}$.

$\dot{K}\dddot{S}+\ddot{\bar{U}}\dddot{S}+2\dot{\bar{H}}$

Kohlensaures Uranoxyd.

583. **Kohlensaures Uranoxyd** existirt nicht für sich, sondern nur mit kohlensaurem Kali und kohlensaurem Ammoniak verbunden. Man erhält diese Doppelsalze, wenn man Uranoxyd-Kali, Natron oder Ammoniak, das letztere bei 60—70°, in den entsprechenden zweifach-kohlensauren Alkalien auflöst. Das Kalisalz ist in 13 Th. Wasser löslich, es besteht aus gelben Krystallkrusten, $2\dot{K}\ddot{C}+\ddot{\bar{U}}\ddot{C}$. Das Ammoniaksalz ist in 20 Th. Wasser löslich und bildet citronengelbe körnige Krystalle, $2\bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}\ddot{C}+\ddot{\bar{U}}\ddot{C}$.

Oxalsaures Uranoxyd, $\ddot{\bar{U}}\dddot{\bar{C}}+9\dot{\bar{H}}$.

584. **Oxalsaures Uranoxyd** fällt als gelbes Pulver, $\ddot{\bar{U}}\dddot{\bar{C}}+9\dot{\bar{H}}$, nieder, wenn man Oxalsäure zu der Auflösung eines Uranoxydsalzes hinzusetzt; es ist wenig in Wasser löslich und verbindet sich mit dem oxalsauren Kali und Ammoniak zu Doppelsalzen.

Essigsaures

585. **Essigsaures Uranoxyd** erhält man am

Uranoxyd, $\dot{U}\bar{A}+2\dot{H}$. besten, wenn man salpetersaures Uranoxyd so lange erhitzt, bis sich etwas Uranoxydoxydul gebildet hat, wodurch der gröfste Theil der Salpetersäure zerlegt wird, und den Rückstand in erwärmter Essigsäure auflöst; beim Erkalten der Lösung erhält man sehr schöne Krystalle, $\dot{U}\bar{A}+2\dot{H}$, von essigsaurem Uranoxyd, welches viel schwerer löslich ist, als das noch aufserdem in der Lösung vorhandene salpetersaure Uranoxyd. Läfst man eine nicht zu concentrirte Auflösung des Salzes unter 10° C. krystallisiren, so erhält man Krystalle von einer andern Form, $\dot{U}\bar{A}+3\dot{H}$.

$\dot{U}\bar{A}+3\dot{H}$.

Essigsaure Doppelsalze des Uranoxyds. Das essigsaure Uranoxyd verbindet sich mit sehr vielen essigsauren Salzen zu Doppelsalzen; die Verbindungen desselben mit essigsaurem Kali und essigsaurem Natron scheiden sich in gut bestimmbaren Krystallen aus, wenn man die essigsauren Alkalien zu einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd hinzusetzt. Man erhält diese Doppelsalze im Allgemeinen, wenn eine saure Lösung von essigsaurem Uranoxyd so lange mit dem kohlensauren Salze der andern Basen digerirt wird, bis sich eine Uranoxydverbindung auszuscheiden anfängt, die man durch einen Zusatz von Essigsäure wieder auflöst; ein kleiner Ueberschufs des andern essigsauren Salzes, so wie ein Ueberschufs von Essigsäure, ist bei der Krystallisation eher nützlich als schädlich. Aufserdem gewinnt man die Doppelsalze leicht, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd so lange mit den kohlensauren Salzen der andern Basen kocht, bis alles Uranoxyd gefällt ist, wobei man beim nachherigen Auflösen des Niederschlags in Essigsäure die richtigen Verhältnisse für das darzustellende Doppelsalz erhält, da das Uranoxyd sich stets mit dem Fällungsmittel in demselben Verhältnifs verbunden ausscheidet, wie es in dem Doppelsalze enthalten ist, wovon nur das Bleisalz eine Ausnahme macht.

Das essigsaure Uranoxyd-Kali, $\dot{K}\bar{A}+2\dot{U}\bar{A}+2\dot{H}$, und essigsaure Uranoxyd-Silberoxyd, $\dot{A}g\bar{A}+2\dot{U}\bar{A}+2\dot{H}$, kry-

stallisiren in quadratischen Prismen, das essigsaure Uranoxyd-Ammoniak, welches leicht löslich ist, in seidenglänzenden Nadeln, $NH^3\dot{H}\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}+6\dot{H}$, das essigsaure Uranoxyd Natron, $\dot{Na}\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}$, in regulären Tetraedern von grofser Schönheit; essigsaure Uranoxyd-Magnesia in Rhombenoctaedern, $\dot{Mg}\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}+8\dot{H}$, essigsaures Uranoxyd-Zinkoxyd, $\dot{Zn}\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}+3\dot{H}$, in nicht gut bestimmbaren Krystallen, essigsaures Uranoxyd-Bleioxyd, $\dot{Pb}\bar{A}+\ddot{U}\bar{A}+6\dot{H}$, in Nadeln, essigsaure Uranoxyd-Baryterde, $\dot{Ba}\bar{A}+2\ddot{U}\bar{A}+6\dot{H}$, in gelben Flittern.

Uranoxyd-chlorid.

586. Uranchlorid ist bisher noch nicht dargestellt. Leitet man Chlor über glühendes Uranoxydul, so bildet sich ein gelbes Gas, welches sich zu einem gelben krystallinischen, leicht schmelzbaren, wenig flüchtigen Körper verdichtet, $UCl^3+2\ddot{U}$. Dieselbe Verbindung erhält man krystallisirt, wenn eine Lösung von Uranoxyd in Salzsäure bis zur Syrupsdicke abgedampft und dann unter eine Glocke mit Schwefelsäure gestellt wird, in an feuchter Luft zerfliefslichen, in Wasser leicht löslichen Krystallen. Versetzt man eine Auflösung desselben mit Chlorkalium, so erhält man aus der eingedampften, sehr concentrirten sauren Flüssigkeit grünlich-gelbe Krystalle, $3KCl+UCl^3+2\ddot{U}+6\dot{H}$, welche von Wasser zerlegt werden. Auf dieselbe Weise erhält man das leicht zerfliefsliche Ammoniaksalz, $3NH^3HCl+UCl^3+2\ddot{U}+6\dot{H}$.

Uranbromid, Uranfluorid, Urancyanid.

587. Uranbromid, Uranfluorid, Urancyanid erhält man, gleichfalls mit 2 Atomen Uranoxyd verbunden, wenn man das Uranoxydhydrat mit Brom-, Fluor- oder Cyanwasserstoffsäure übergiefst. Die beiden erstern Verbindungen sind in Wasser leicht löslich; sie vereinigen sich mit den entsprechenden Verbindungen der alkalischen Metalle.

Schwefel-uran.

588. Schwefeluran erhält man, wenn man über Uranoxydoxydul Schwefelkohlenstoff leitet; die schwarzen

Niederschläge, welche Schwefelwasserstoff-Ammoniak in den Auflösungen der Uranoxyd- und Oxydulsalze erzeugt, sind wahrscheinlich Schwefelverbindungen, die den beiden Oxydationsstufen entsprechen; wäscht man sie beim Zutritt der Luft aus und trocknet sie, so erhält man eine harte schwarze Masse, die ein Gemenge von Oxydul mit Schwefel ist. Das Oxydul löst sich in diesem Zustande selbst in schwachen Säuren leicht auf, und kann zur Darstellung von Uranoxydulsalzen benutzt werden.

Anwendung des Uranoxyds.

589. Mit Bleigläsern giebt das Uranoxyd beim Zutritt der Luft, z. B. in der Muffel, ein gelbes Glas; mit etwas Kobaltoxyd versetzt, wird es im Porcellanofen durch die desoxydirende Flamme zu Oxydul reducirt und giebt eine intensiv schwarze Farbe. In der Porcellanmalerei wird es für diesen Zweck verwandt.

Vorkommen des Urans in der Natur.

590. In der Natur kommt das Uranoxydoxydul (*Uranpecherz*) und das phosphorsaure Uranoxyd vor, dieses ist entweder mit phosphorsaurer Kalkerde (*Uranit* $=(\dot{C}a+2\dddot{\bar{U}})\overset{.....}{\bar{P}}+8\dot{\bar{H}}$) oder mit phosphorsaurem Kupferoxyd (*Chalcolith* $=(\dot{C}u+2\dddot{\bar{U}})\overset{.....}{\bar{P}}+8\dot{\bar{H}}$) verbunden; die übrigen Verbindungen sind sehr selten. Vom Uranus hat man diesem Metall den Namen gegeben.

591. Bei den Uranoxydsalzen findet das merkwürdige Verhalten Statt, daſs die gewöhnlichen krystallisirten Verbindungen desselben auf ein Atom Säure ein Atom Basis enthalten, statt daſs sonst die Oxyde mit 3 Atomen Sauerstoff auf ein Atom Basis 3 Atome Säure enthalten. Auch in dem krystallisirten Kaliumuranchlorid sind 3 Atome Chlorkalium mit 1 Atom Uranchlorid und 2 Atomen Uranoxyd verbunden. Dieses Verhalten gab zu der Hypothese Veranlassung, daſs das Uranoxydul wie ein Radical zu betrachten sei, dem Ammonium analog, welches sich mit einem Doppelatom Chlor und einem Atom Sauerstoff verbindet, eine Hypothese, welche dadurch, daſs das Uranoxydul, dieses hypothetische Radical selbst, eine starke Basis ist und daſs beim Antimonoxyd im Brech-

weinstein dasselbe Verhältnifs wie bei den Uranoxyd-salzen vorkommt, widerlegt wird.

Wenn auch die Annahme eines solchen Radicals keineswegs aus dem Verhalten der Uranverbindungen folgt, so führen diese doch zu einer Ansicht, die besonders durch die Constitution vieler organischer Verbindungen bestätigt wird, dafs es nämlich zusammengesetzte Atome giebt, in welchen mit dem Metall zugleich Sauerstoff und Chlor oder andere ähnliche Substanzen verbunden sind; so wie also durch Einwirkung des Chlors auf Aetherin eine Reihe Verbindungen entsteht, die aus 4C8H4Cl, 4C6H6Cl, 4C4H8Cl bestehen, so würde man bei dem Uranoxydchlorid annehmen müssen, dafs es aus 2 At. Uran, 2 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor bestehe, so dafs die Verbindung, von der früher angenommen wurde, dafs sie aus Uranoxyd 2Ʉ̈ und Uranchlorid ɄȻl^3 bestehe, aus ɄO^{2}Ȼl bestehe, ja es könnte sogar sein, da von der Anzahl Sauerstoffatomen eines Oxyds die Anzahl der Atome Säure, welche sich damit verbindet, abhängig ist, dafs die Art und Weise, wie die Sauerstoffatome mit den Uranatomen gruppirt sind, es nur zuläfst, dafs 1 At. Sauerstoff thätig wird, so wie bei der Benzoëschwefelsäure und Essigschwefelsäure und andern ähnlichen Säuren nur die 2 At. Schwefelsäure die Sättigungscapacität der Säuren bestimmen, während die Benzoësäure und Essigsäure ohne Einflufs sind. Durch diese Betrachtungsweise erhält die Zusammensetzung der Verbindungen sowohl des Urans als der andern Metalle, welche auf 2 At. Metall 3 At. Sauerstoff, Chlor oder ähnliche Substanzen enthalten, eine grofse Einfachheit, welche am besten aus den chemischen Formeln hervorgeht. Bezeichnet man ein Doppelatom Chlor mit ‾, welches man über den Buchstaben setzt, so würde K̄ Chlorkalium bedeuten, Ʉ̈ die Verbindung von 2 At. Uran mit 2 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor, und K̄Ʉ̈ + 6Ħ̇ die Verbindung des Chlorkaliums mit derselben, die vorher mit 3KȻl + ɄȻl^3 + 2Ʉ̈ + 6Ħ̇ bezeichnet wurde.

Nicht so ausgezeichnet, aber ganz auf dieselbe Weise sind die Wismuthverbindungen zusammengesetzt. Auch in mehreren derselben ist auf 1 At. Säure 1 At. Basis enthalten, und 1 At. Wismuthchlorid ist mit 2 At. Wismuthoxyd, $\bar{B}i\bar{C}l + 2\dddot{\bar{B}}i = \dddot{\bar{B}}i$, verbunden. Auch beim Antimonoxyd kommen ähnlich zusammengesetzte Verbindungen vor, welche also überhaupt den metallischen Verbindungen eigenthümlich sind, in denen 2 At. Metall mit 3 At. Sauerstoff, Chlor u. s. w. verbunden sind. Auch bei diesen Oxyden sind also die basischen Salze eine wasserfreie Verbin - dung der Säure und Basis, während die basischen Salze der 1 Atom Sauerstoff enthaltenden Basen aus neutralen Salzen, verbunden mit den Hydraten der Oxyde, bestehen.

23. Zinn.

Darstellung des reinen Zinns.

592. Zinn erhält man rein, wenn Zinnoxyd, welches durch Oxydation des Zinns vermittelst Salpetersäure bereitet und mit Chlorwasserstoffsäure ausgewaschen ist, im Kohlentiegel erhitzt wird. Je reiner es ist, um so ausgezeichneter ist der Glanz und die weifse Farbe desselben. Es ist weicher als Gold, härter als Blei, und so dehnbar, dafs es sich zu Platten von $\frac{1}{800}$ Zoll Durchmesser (Stanniol) ausschlagen läfst. Biegt man eine Zinnstange, so bemerkt man einen eigenen Ton (Schrei des Zinns); wiederholt man dieses häufiger, so zerbricht die Stange. Beim Biegen schieben sich die krystallinischen Theile des Zinns über einander, so dafs, wenn man das Biegen recht schnell wiederholt, die Stange so heifs wird, dafs man sie nicht in der Hand halten kann. Das Zinn läfst sich bei der Temperatur des kochenden Wassers zu dünnen Drähten ausziehen, welche sehr unelastisch und biegsam sind, so dafs man Knoten damit schürzen und sie wieder lösen kann. Es besitzt nur geringe Festigkeit, ein Draht von $1\frac{1}{4}$ Linien Durchmesser trägt nur 31 Pfund. Man kann es auf ähnliche Weise, wie das

Eigenschaften.

Wismuth, in Krystallen erhalten. Es hat ein spec. Gewicht von 7,3; es schmilzt bei 228°. Bei einer sehr hohen Temperatur ist es etwas flüchtig.

Verhalten zum Sauerstoff.

Beim Zutritt der Luft bis zur Weifsglühhitze erhitzt, brennt es mit einem weifsen Lichte; erhitzt man es vor dem Löthrohre in der desoxydirenden Flamme, und wirft es auf einen Bogen Papier mit aufgebogener Kante, so springt es auf dem Papier herum und hinterläfst schwarze Spuren von Zinnoxydul, oder braune von Zinnoxydul und Zinnoxyd. Erhitzt man Zinn beim Zutritt der Luft nur bis zur Rothglühhitze, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff zuerst zu einem aschgrauen Pulver, welches aus einem Gemenge von Zinn und oxydirtem Zinn besteht, und bei starkem Erhitzen ganz weifs wird, indem es sich vollständig zu Zinnoxyd (Zinnasche) oxydirt. Unter Entwickelung von Wasserstoffgas wird das Zinn von Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst, indem sich Zinnchlorür, von Schwefelsäure schwieriger, indem sich schwefelsaures Zinnoxydul bildet; dasselbe findet mit den fixen Alkalien Statt, weil das Zinnoxyd sich gegen diese als Säure verhält. Mit Salpetersäure übergossen, oxydirt es sich rasch zu Zinnoxyd. Durch Oxydation mit Salpetersäure ist der Sauerstoffgehalt des Zinnoxyds zu 21,38 p. C. ermittelt, der des Zinnoxyduls verhält sich zu dem des Zinnoxyds wie 1 : 2.

Die Zinnsalze.

593. Beide Oxyde bilden farblose Salze, wenn die Säure nicht gefärbt ist; sie werde durch die kaustischen Alkalien gefällt und durch einen Ueberschufs von Kali oder Natron wird der Niederschlag wieder aufgelöst. Die Oxydulsalze werden von Schwefelwasserstoff braun, die Oxydsalze gelb gefällt; der gelbe Niederschlag löst sich in Schwefelwasserstoff-Ammoniak wieder auf, der braune nur, wenn das letztere so viel freien Schwefel enthält, dafs sich Zweifach-Schwefelzinn bilden kann. Die Oxydulsalze reduciren die Kupferoxydsalze, Eisenoxydsalze und Quecksilberoxydsalze zu Oxydulsalzen, die letzteren auch vollständig zu Metall, und scheiden

das Gold metallisch aus, wenn sie zu der Auflösung dieser Körper hinzugesetzt werden. Blei schlägt das Zinn aus seinen Salzen nieder.

Zinnoxydul, $\dot{Sn}$.

594. Zinnoxydul. Fällt man Zinnchlorür mit kohlensaurem Kali oder Natron, so erhält man einen weissen Niederschlag, Zinnoxydulhydrat, welches, beim Ausschlufs der Luft erhitzt, Wasser abgiebt und ein braunes Pulver, Zinnoxydul, zurückläfst, das, noch heifs der Luft ausgesetzt, sich entzündet und zu Zinnoxyd oxydirt.

Zinnoxydulhydrat.

Zinnoxydulhydrat löst sich leicht in Kali auf; wendet man dieses sehr concentrirt und im Ueberschufs an und dampft die Auflösung rasch ein, so scheidet sich metallisches Zinn aus und zinnsaures Kali bleibt in der Auflösung ($2\dot{Sn} = Sn$ und $\ddot{Sn}$); nimmt man dagegen eine verdünnte Auflösung und keinen Ueberschufs, so ändert sich das weifse Hydrat, welches damit übergossen ist, nachdem man einige Zeit gekocht hat, in kleine, tief braun gefärbte, glänzende Krystalle von wasserfreiem Zinnoxydul um; verdampft man eine verdünnte Lösung des Zinnoxyduls in Kali durch Wärme oder unter der Luftpumpe, so scheidet sich das Zinnoxydul bei einer gewissen Concentration wasserfrei und krystallinisch aus. Es hat ein spec. Gewicht von 6,66. Erhitzt man dieses schwarze Zinnoxydul bis ungefähr 250°, so decrepitirt es, nimmt bedeutend an Umfang zu, die Krystalle werden herumgeworfen und ändern sich in unzählig viele kleine, olivenfarbene, weiche Blättchen um; man soll, wenn man Zinnoxydulhydrat mit Ammoniak kocht, denselben olivenfarbenen Körper erhalten, doch gelingt dieses nicht immer.

Krystallisirtes Zinnoxydul.

Dampft man Zinnoxydulhydrat mit Lösungen von kohlensaurem Natron, Salmiak und andern Salzen ein, so ändert es sich gleichfalls, wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hat, in das braune krystallinische Zinnoxydul um. Unter dem Mikroskop erscheinen diese Krystalle wie aus treppenförmig zusammen-

gehäuften Würfeln bestehend, wovon die kleinen mit brauner Farbe durchsichtig sind.

Verbindungen der Säuren mit Zinnoxydul.

Zinnoxydul hat sehr geringe Verwandtschaft zu den Säuren; mit der Kohlensäure z. B. geht es, wie die Thonerde, keine Verbindung ein. Die löslichen erhält man am leichtesten, wenn man das Oxydulhydrat in der Säure auflöst; die unlöslichen durch Fällung der Zinnchlorürauflösung mit einem Salze.

Schwefelsaures Zinnoxydul.

595. **Schwefelsaures Zinnoxydul** erhält man, wenn man eine Zinnchlorürlösung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene schwefelsaure Zinnoxydul bei erhöhter Temperatur wieder auflöst, beim Erkalten der Lösung in nadelförmigen Krystallen. Es ist sehr leicht in Wasser löslich.

Salpetersaures,

596. **Salpetersaures Zinnoxydul** bildet sich, wenn Zinnoxydulhydrat in verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird. Auf dieselbe Weise stellt man auch das **essigsaure Salz** dar, welches man durch Uebergiefsen der concentrirten Lösung mit Alkohol in Krystallen erhält.

essigsaures,

oxalsaures Zinnoxydul.

597. **Oxalsaures Zinnoxydul.** Versetzt man Zinnchlorürlösung mit Oxalsäure, so scheidet sich ein sehr wenig in Wasser lösliches Pulver, oxalsaures Zinnoxydul, aus.

Zinnoxyd, (Zinnsäure), $\ddot{S}n$.

598. **Zinnoxyd** (Zinnsäure), welches in der Natur krystallisirt vorkommt, ist hellgelblich und durchsichtig; sieht es bräunlich, dunkelbraun oder schwarz aus, so rührt diese Farbe von fremden Beimengungen her, von Eisen- oder Manganoxyden. Es ist, so wie das auf nassem Wege bereitete und geglühte, oder das durch Verbrennen des Metalls dargestellte Zinnoxyd, unlöslich in Säuren; es hat ein spec. Gewicht von 6,94.

Die beiden isomerischen Zinnoxyde (Zinnsäuren),

599. Das auf nassem Wege bereitete Zinnoxyd ist für die Geschichte der Chemie von grofser Wichtigkeit, weil dabei zuerst durch entscheidende Versuche erwiesen wurde, dafs Körper gleich zusammengesetzt sein können und chemisch sich ganz verschieden verhalten, das Zinn-

oxyd nämlich, welches man mit Salpetersäure darstellt, und das Zinnoxyd, welches man durch Zersetzung des Zinnchlorids erhält. Jenes bildet ein weifses, dichtes Pulver von 4,933 spec. Gewicht. Dieses erhält man, wenn man Zinnchlorid in Wasser auflöst und durch kohlensaure Kalkerde fällt, als gallertartige Masse, welche zu glasähnlichen Stückchen eintrocknet. Beide röthen angefeuchtetes Lackmuspapier. Jenes wird nicht von Salpetersäure aufgelöst; dieses löst sich darin so stark auf, dafs die Flüssigkeit zusammenziehend schmeckt. Jenes löst sich nicht in verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter aber in grofser Menge auf und bildet damit eine Verbindung, die in Alkohol und Wasser löslich ist; kocht man die wässerige Lösung, so scheidet sich das Oxyd aus, das in Ammoniak unlöslich ist; dieses löst sich selbst in verdünnter Schwefelsäure auf, beim Kochen scheidet es sich aber wieder vollständig aus. Jenes giebt mit Chlorwasserstoff eine in Salzsäure unlösliche und in reinem Wasser lösliche Verbindung, welche aus der Auflösung durch Salzsäure gefällt wird; dieses löst sich leicht in Salzsäure auf, wie grofs auch der Ueberschufs der Säure sein mag, indem sich Zinnchlorid bildet. Man kann das eine Oxyd leicht in das andere umändern. Kocht man die Zinnchloridauflösung mit Salpetersäure, so ändert sich der gröfste Theil des Zinns desselben in das Oxyd um, welches man mit Zinn und Salpetersäure erhält; dampft man das mit Salpetersäure erhaltene dagegen mit Salzsäure ein und destillirt den Rückstand, so giebt ein Theil davon Zinnchlorid, woraus man alsdann das andere Oxyd darstellen kann. Beide Oxyde lösen sich in den kohlensauren und kaustischen Alkalien auf; fällt man sie daraus mit einer Säure, so zeigen sie dasselbe Verhalten gegen Säuren wie vor der Auflösung.

Verhalten derselben gegen Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure,

Da beide Zinnoxyde sich mit den Basen in bestimmten Verhältnissen verbinden, ja sogar das eine mit Kali und Natron gut krystallisirte Salze liefert, so verdienen sie eher

und gegen Basen.

den Namen einer Säure als den eines Oxydes, und um die beiden isomerischen Verbindungen von einander zu unterscheiden, ist es zweckmäfsig, das mit Salpetersäure bereitete Oxyd Metazinnsäure und das andere Zinnsäure zu nennen.

Eigenschaften der Metazinnsäure.

600. Trocknet man bei gewöhnlicher Temperatur in einem Strom trockner Luft die gut ausgewaschene Metazinnsäure, so enthält sie etwas mehr als 19,4 p. C. Wasser, $\dot{H}^2 \ddot{S}n$, bei 140° dagegen etwas mehr als 7,4 p.C., $\dot{H}^2 \ddot{S}n^3$. Der weifse Niederschlag, den man erhält, wenn man metazinnsaures Kali oder Natron mit einer Säure versetzt, enthält wahrscheinlich 3 At. Wasser; er ist in Ammoniak löslich, kocht man ihn aber eine Zeitlang mit Wasser, so verliert er diese Löslichkeit. Die löslichen metazinnsauren Salze des Kali's, Natrons und Ammoniaks erhält man durch directe Verbindung der Metazinnsäure mit den in Wasser gelösten Basen und durch Fällung der Lösung mit Alkohol. Das Kalisalz, $\dot{K}\ddot{S}n^6 + 5\dot{H}$, ist gelatinös, das Natronsalz, welches auf 1 At. Natron auch 6 At. Säure enthält, ist, frisch bereitet, löslich in Wasser, getrocknet, unlöslich. Die unlöslichen metazinnsauren Salze stellt man durch Fällung verschiedener löslicher Salze mit den zinnsauren Alkalien dar. Die metazinnsauren Salze zersetzen sich, wenn man sie erhitzt, bei den alkalischen löst sich das Alkali in Wasser und die zurückbleibende Säure enthält nur eine Spur Basis. Die angeführte Zusammensetzung der Salze verdient bei der unsichern Bereitungsmethode noch wenig Vertrauen.

$\dot{H}^2 \ddot{S}n$. $\dot{H}^2 \ddot{S}n^3$.

Metazinnsaure Salze.

Darstellung und Eigenschaften der Zinnsäure und ihrer Salze.

601. **Zinnsäure** erhält man am bequemsten, wenn man Zinnchlorid mit kohlensaurer Kalkerde versetzt. Der gut ausgewaschene gelatinöse Niederschlag enthält 22,5 p. C. Wasser, wenn er bei gewöhnlicher Temperatur in einem trocknen Luftstrome getrocknet ist, $\dot{H}^7 \ddot{S}n^3$. Bei 140° getrocknet ändert er sich in Metazinnsäure um; sie ist, aus dem Zinnchlorid bereitet, unlöslich in Ammoniak,

aus einem zinnsauren Alkali bereitet, dagegen löslich in Ammoniak, getrocknet oder nur einige Minuten mit Wasser gekocht, verliert sie diese Löslichkeit. Das zinnsaure Kali und zinnsaure Natron erhält man, indem man Zinnsäure in Kali- oder Natronlösung auflöst, die Flüssigkeit abdampft und zur Krystallisation am besten unter der Glocke der Luftpumpe hinstellt, in schönen, gut bestimmbaren Krystallen, $\dot{K}\ddot{S}n + 4\dot{H}$, $\dot{N}a\ddot{S}n + 4\dot{H}$. Man kann sie auch darstellen, indem man Metazinnsäure in kaustischem Kali oder Natron löst, die Lösung eindampft, mit einem Ueberschufs des Alkalis glüht, dann in Wasser auflöst und zur Krystallisation eindampft. Kocht man die concentrirte Lösung des Natronsalzes, so scheidet sich zinnsaures Natron aus, weil es in heifsem Wasser weniger löslich ist, als in kaltem. Das ausgeschiedene Salz löst man in wenig Wasser auf und läfst es langsam krystallisiren. Beide Salze sind farblos, sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; sie reagiren stark alkalisch. Die Auflösungen fast aller Salze der Alkalien scheiden aus der des zinnsauren-Kali's einen gelatinösen Niederschlag aus, welcher in reinem Wasser löslich, in Salzlösungen unlöslich ist und wahrscheinlich aus zinnsaurem Alkali besteht. Das Ammoniaksalz wird erhalten, wenn man feuchte Zinnsäure in Ammoniak auflöst und unter der Schwefelsäureglocke abdampft; es bildet dann eine gelbliche gallertartige Masse. Durch die Salze der alkalischen Erdarten und der übrigen Metalloxyde werden die löslichen zinnsauren Salze gefällt, die Niederschläge bestehen aus Verbindungen der Zinnsäure mit der Basis des Fällungsmittels.

Zinnsaures Zinnoxydul, $\dot{S}n\ddot{S}n^3 + 3\dot{H}$.

602. Trägt man Metazinnsäure in eine Auflösung von Zinnchlorür, so ändert sie sich in einen orangegelben Körper um, $\dot{S}n\ddot{S}n^3 + 3\dot{H}$; ein Ueberschufs von der Säure bewirkt, dafs in der Flüssigkeit nur noch Chlorwasserstoff enthalten ist. Die gelbe Verbindung ist unlöslich in Wasser, bei 140° giebt sie ihr Wasser ab und

wird

wird braunschwarz, mit Kali oder Salzsäure versetzt zerlegt sie sich in Zinnoxydul und Metazinnsäure; sie ist also eine Verbindung von Metazinnsäure mit Zinnoxydul. Einen ähnlichen Körper erhält man, wenn man statt Metazinnsäure Zinnsäure anwendet. Sehr wahrscheinlich ist diese Verbindung identisch mit dem gelblich weifsen Niederschlag, welcher sich bildet, wenn man Zinnchlorür mit einer Lösung von Eisenchlorid, zu der man so lange Ammoniak hinzugesetzt hat, bis ein Niederschlag zu entstehen anfing, welche also überschüssiges Eisenoxyd enthält, versetzt und bei einer Temperatur zwischen 50° und 60° digerirt. In der Auflösung ist alsdann Eisenchlorür enthalten. Gegen diese Annahme spricht nur, dafs dieser Niederschlag in Ammoniak sich löst, worin Zinnoxydul fast unlöslich ist.

Zinnchlorür, $Sn\text{Gl}+2\dot{H}$

603. Zinnchlorür, mit Wasser verbunden, erhält man im Handel in grofsen und schönen durchsichtigen Krystallen, $Sn\text{Gl}+2\dot{H}$, welche man, wenn sie nicht schon rein sind, durch Umkrystallisiren reinigen kann. Man gewinnt es im Grofsen, indem man grofse Retorten ganz mit krummgebogenen Zinnstücken füllt, und dazu so viel Salzsäure hinzusetzt, dafs aus der Flüssigkeit das Zinn noch herausragt; Wasserstoff entwickelt sich, und in dem Wasser, worin die Chlorwasserstoffsäure aufgelöst war, löst sich das Zinnchlorür auf. Die Zersetzung befördert man durch Erwärmen; ist alle Chlorwasserstoffsäure zersetzt, so wird die Flüssigkeit aus der Retorte herausgenommen und durch neue Salzsäure ersetzt. Aus der Auflösung, welche man zur Krystallisation abdampft, sondern sich beim Erkalten schöne und grofse Krystalle von Zinnchlorür aus. In wenig Wasser löst es sich leicht auf; durch viel Wasser wird ein kleiner Antheil zersetzt, indem eine Verbindung von Zinnoxydul mit Zinnchlorür sich ausscheidet und Zinnchlorür in der sauren Auflösung gelöst bleibt. Unterwirft man die Krystalle der Destillation, so geht zuerst Wasser, dann etwas Chlor-

wasserstoff mit etwas Zinnchlorür, und wenn man die Hitze bis zur Rothgluth verstärkt, Zinnchlorür als farbloses Gas über und etwas Zinnoxydul bleibt zurück. Das Zinnchlorür bildet heifs eine farblose Flüssigkeit, erkaltet eine krystallinische Masse.

604. Zinnchlorür reducirt noch kräftiger, als die Zinnoxydulsalze, schwache Sauerstoff-, Chlor- oder ähnliche Verbindungen. Arseniksäure und arsenichte Säure werden davon zu Metall reducirt. Aus den Quecksilber- und Silberverbindungen wird das Quecksilber und Silber metallisch ausgeschieden; werden Sauerstoffverbindungen zerlegt, so verbindet sich die Säure derselben mit Zinnoxyd, welches sich bildet, indem die Hälfte des Zinnchlorürs sich in Chlorid umändert und das Zinn der andern Hälfte sich mit dem Sauerstoff der Oxyde verbindet, $2 . Sn\,Cl$ u. $2 . O = \ddot{Sn}$ u. $Sn\,Cl^2$; bei den Chlorverbindungen bildet sich Zinnchlorid. Damit das Zinnoxyd vollständig aufgelöst bleibt, ist es zweckmäfsig, Salzsäure hinzuzusetzen. Die Auflösung des Zinnchlorürs trübt sich an der Luft, indem Sauerstoff absorbirt wird und Zinnchlorid und Zinnoxyd, welches sich ausscheidet, sich bilden.

Zinnchlorid, $Sn\,Cl^2$. Darstellung desselben.

605. Zinnchlorid, bildet sich, wenn man Chlor zu Zinn oder Zinnchlorür leitet; am besten erhält man jedoch diese interessante Verbindung, wenn man 1 Th. Zinn mit 5 Th. Quecksilberchlorid der Destillation unterwirft, und das übergegangene Zinnchlorid durch Umdestilliren reinigt. Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 120° kocht und ein farbloses Gas von 9,2 spec. Gewicht bildet. An der Luft raucht es stark, indem es sich mit dem Wasser derselben verbindet; zieht es allmählig aus der Luft Wasser an, so sammeln sich auf dem Boden der Flüssigkeit farblose Krystalle, welche schwerer wie die Flüssigkeit sind. Obgleich also Zinnchlorid, dessen spec. Gewicht 2,28 beträgt, sich mit dem mehr als doppelt so leichten Wasser ver-

Spiritus salis fumans Libavii.

bunden hat, so ist die Zusammenziehung so stark gewesen, dafs das spec. Gewicht der Verbindung gröfser als das des Zinnchlorids ist. Mit einem Drittel seines Gewichts Wasser versetzt, erstarrt das Zinnchlorid. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Zinn oder Zinnchlorür in Salpetersalzsäure auflöst, oder in eine Auflösung von Zinnchlorür Chlor im Ueberschufs leitet, beim Abdampfen und Erkalten der Flüssigkeit in Krystallen, $Sn\bar{Cl}^2 + 5\dot{\bar{H}}$; erwärmt schmilzt sie, erkaltet wird sie wieder fest, in Wasser ist sie leicht löslich. Werden die Krystalle mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so geben sie an diese ihr Wasser ab, und Zinnchlorid geht über.

Verbindungen desselben mit Chlorschwefel, Phosphorwasserstoff, Ammoniak,

606. Eine Verbindung von Zinnchlorid mit Chlorschwefel erhält man krystallisirt, wenn man diese Flüssigkeiten mit einander mengt und einer niedrigen Temperatur aussetzt; mit Schwefelsuperchlorid, wenn man zu Zweifach-Schwefelzinn Chlor leitet, in deutlichen Krystallen von goldgelber Farbe, $Sn\bar{Cl}^2 + 2.S\bar{Cl}^2$. Zinnchlorid verbindet sich mit Phosphorwasserstoff, $3.Sn\bar{Cl}^2 + P\bar{H}^3$, und mit Ammoniak, $Sn\bar{Cl}^2 + N\bar{H}^3$, zu festen Körpern, wenn man diese Gasarten zu Zinnchlorid leitet. Die Ammoniakverbindung läfst sich unverändert sublimiren. Eine Verbindung von Chlorzinn mit Schwefelzinn, $2.Sn\bar{Cl}^2 + SnS^2$, erhält man als flüssige Verbindung, wenn man Schwefelwasserstoff zu Zinnchlorid leitet, wovon also ein Drittel dadurch zersetzt wird. Das Zinnchlorid verbindet sich mit Aether, Alkohol, Oxaläther, Benzoeäther, Essigäther und mehreren andern Körpern dieser Klasse. Der gröfste Theil dieser Verbindungen krystallisirt sehr gut, wird aber so leicht zersetzt, dafs ihre Untersuchung sehr schwer ist. Die Verbindung mit Aether erhält man in grofsen Krystallen, wenn man beide Substanzen zusammenbringt; sie verflüchtigen sich, ohne sich zu zersetzen und lösen sich in einem Ueberschufs von Aether auf, durch Wasser werden sie zerlegt; sie bestehen aus

Schwefelzinn,

Aetherarten und Alkohol.

$2.C^4H^{10}O + Sn\overline{Cl}^2$. Auch die Verbindungen mit Alkohol und Oxaläther, $C^4H^{10}O\ddot{C} + Sn\overline{Cl}^2$, erhält man leicht durch Zusammenmischen.

Zinnchlorür, Zinnchlorid und Chlorverbindungen.

607. Sowohl Zinnchlorür als Zinnchlorid verbinden sich mit andern Chlormetallen und Salmiak; wenn man die heiſse wässerige concentrirte Auflösung derselben nach der Zusammensetzung der Verbindungen mit einander mengt und erkalten läſst, erhält man sie in Krystallen. Die beiden Zinnchloridverbindungen $K\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2$ und $\overline{N}\overline{H}^3\overline{H}\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2$ haben dieselbe Krystallform und eine analoge Zusammensetzung; eben so die Zinnchlorürverbindungen, $K\overline{Cl} + Sn\overline{Cl} + 2\dot{\overline{H}}$ und $\overline{N}\overline{H}^3\overline{H}\overline{Cl} + Sn\overline{Cl} + 2\dot{\overline{H}}$; zwei andere Zinnchlorürverbindungen $K\overline{Cl} + 2Sn\overline{Cl} + 3\dot{\overline{H}}$ und $\overline{N}\overline{H}^3\overline{H}\overline{Cl} + 2Sn\overline{Cl} + \dot{\overline{H}}$ sind durch ihren Wassergehalt verschieden und haben demnach auch verschiedene Formen; diese Verbindungen erhält man leicht in schönen Krystallen. Weniger ausgezeichnet krystallisirt die Verbindung des Zinnchlorids mit dem Chlornatrium $Na\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2 + 5\dot{\overline{H}}$, mit dem Chlorbarium $Ba\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2 + 5\dot{\overline{H}}$, mit dem Chlorstrontium $Sr\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2 + 5\dot{\overline{H}}$ und dem Chlormagnesium $Mg\overline{Cl} + Sn\overline{Cl}^2 + 5\dot{\overline{H}}$.

Zinnjodür, SnJ. Zinnjodid, SnJ^2.

608. Zinnjodür. Zinnjodid. Schmilzt man Zinn mit Jod in dem Verhältniſs zusammen, um Zinnjodid zu bilden, so findet eine bedeutende Wärmeentwickelung Statt, etwas Jod verflüchtigt sich und ein Theil Zinn bleibt unverbunden. Erhitzt man die schmelzende Masse, so sublimiren sich orangerothe, glänzende, nadelförmige Krystalle, SnJ^2, und eine krystallinische Masse von tief rother Farbe, Zinnjodür, SnJ, bleibt zurück, welches man ebenfalls in schönen nadelförmigen Krystallen erhält, wenn man eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür mit Jodkalium fällt.

Zinnbromür, $SnBr$. Zinnbromid, $SnBr^2$.

609. In Berührung mit Brom verbindet sich das Zinn zu einem weiſsen krystallinischen flüchtigen Körper, Zinnbromid, $SnBr^2$. Schmilzt man Zinn mit Quecksilberbromür, so erhält man eine grauweiſse glänzende, bei

erhöhter Temperatur schmelzende Verbindung, Zinnbromür, $SnBr$.

610. Schwefelzinn. Werden Schwefel und Zinn zusammen erhitzt, so findet die Verbindung unter Feuerentwickelung Statt. Ein Theil des Zinns, welcher nicht in unmittelbarer Berührung mit dem Schwefel war, löst sich im Schwefelzinn auf; man pulvert daher die erhaltene Masse, mengt sie mit Schwefel, und erhitzt sie noch einmal damit. Das Schwefelzinn ist bleigrau, blättrig-krystallinisch und schwerer als Zinn. Zinn und Schwefelzinn lösen sich in allen Verhältnissen auf, wie Wismuth und Schwefelwismuth. In Chlorwasserstoffsäure löst sich das Schwefelzinn unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas auf, indem Zinnchlorür sich bildet.

Schwefelzinn, SnS.

611. Anderthalb-Schwefelzinn. Erhitzt man Schwefelzinn mit Schwefel bis zur dunklen Rothglühhitze, also bis weit über die Temperatur, wobei der Schwefel fortgeht, so erhält man eine metallisch-glänzende Masse, welche bei derselben Menge Zinn anderthalb Mal so viel Schwefel enthält. Erhitzt man Musivgold so lange, bis die Hälfte zersetzt ist, so ist der Theil, welcher der Hitze am meisten ausgesetzt war, in Einfach-Schwefelzinn zersetzt. Zwischen dem Einfach- und dem Doppelt-Schwefelzinn bemerkt man deutlich eine von beiden verschiedene Schicht, welche aus Anderthalb Schwefelzinn besteht.

Anderthalb-Schwefelzinn, Sn^2S^3.

612. Zweifach-Schwefelzinn, Musivgold. Diese Verbindung bildet sich nur, wenn Schwefel und Zinn auf eine solche Weise auf einander einwirken, dafs die Temperatur, wobei die Verbindung vor sich geht, eine schwache Rothglühhitze nicht übersteigt, weil das Doppelt-Schwefelzinn bei der Rothglühhitze zersetzt wird. Am leichtesten erhält man es, wenn man Schwefel und Zinn zusammen erhitzt und einen Körper zusetzt, welcher die durch die Verbindung entstehende Wärme sogleich wegnimmt, z. B. Salmiak. Salmiak verflüchtigt sich nämlich vor der Rothglühhitze und bindet daher jede Wärmemenge, welche eine höhere Temperatur er-

Zweifach-Schwefelzinn, SnS^2.

zeugen würde; wird der Salmiak zersetzt, so bilden sich andere Verbindungen, welche dem Salmiak ähnlich sich verhalten. So erhält man Doppelt-Schwefelzinn, wenn man gleiche Theile Zinnfeile, Schwefel und Salmiak erhitzt; gewöhnlich verbindet man zuerst 12 Theile Zinn mit 6 Theilen Quecksilber, und reibt dann dieses Amalgam mit 6 Theilen Salmiak und 7 Theilen Schwefelblumen zusammen. Das Gemenge wird in einem Kolben, welchen man in ein Sandbad stellt, allmählig bis nahe zur Rothgluth erhitzt, wobei Salmiak, Zinnober und Zinnchlorür, und mit den Dämpfen ein Theil des Musivgoldes sich sublimiren; der gröfste Theil bleibt auf dem Boden des Gefäfses zurück. Es ist goldgelb und krystallinisch; das sublimirte erhält man in gröfseren durchsichtigen Schuppen. Es hat ein spec. Gewicht von 4,4. Leitet man in eine wässerige Auflösung eines Zinnoxydsalzes oder des Zinnchlorids Schwefelwasserstoff, so erhält man einen schmutzig-gelben Niederschlag, welcher, wenn er erhitzt wird, zugleich Wasser und Schwefel abgiebt. Erhitzt man Schwefelzinn in einem Strom von Wasserstoffgas, so bleibt metallisches Zinn zurück.

Schwefelsalze des Zinns. 613. Das Doppelt-Schwefelzinn verbindet sich mit Schwefelnatrium, wenn es mit einer Auflösung desselben digerirt wird. Aus der concentrirten Auflösung erhält man es in schönen Krystallen, $2.NaS + SnS^2 + 12\dot{H}$. Fällt man die Auflösung dieser Krystalle mit löslichen Metallsalzen, so fallen Verbindungen von Doppelt-Schwefelzinn mit Schwefelmetallen nieder, welche nach demselben Verhältnisse zusammengesetzt sind, wie die Krystalle.

Phosphorzinn. 614. Phosphor und Zinn, zusammen erhitzt, verbinden sich sehr leicht; die Verbindung schmilzt bei einer erhöhten Temperatur und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinisch-blättrigen Masse.

Vorkommen. 615. In der Natur kommt Zinn, mit Sauerstoff verbunden, im *Zinnstein* vor, mit Schwefel verbunden, im *Zinnkies*, $((FeS + ZnS) + SnS^2) + (2\mathrm{Cu}S + SnS^2)$, einem seltenen Mineral.

616. Fast alles Zinn wird aus dem Zinnstein gewonnen (der Zinnstein ist reines Zinnoxyd, und wenn man darin andere Bestandtheile findet, so sind sie nur mechanisch beigemengt). Der Zinnstein kommt in der metallführenden Gangformation vor, und gehört zu den älteren Bildungen derselben. Aufserdem findet er sich in einer eigenthümlichen Granitformation eingesprengt, welche von dem älteren Gebirge umgeben ist und sich weit in die Tiefe erstreckt. Man nennt sie ein Stockwerk; dahin gehören die Stockwerke von Geier und Altenberg in Sachsen, und das bei St. Austle in England. Mit dem Zinnstein kommen zugleich und hauptsächlich Arsenikkies und Schwefelverbindungen anderer Metalle vor. Durch Pochen und Auswaschen lassen sich die übrigen Gebirgsarten vom Zinnstein, welcher ein spec. Gewicht von 5,8 hat, so gut trennen, dafs man noch Erze, welche nur $\frac{1}{3}$ p. C. Zinnstein geben, bearbeitet; der Arsenikkies, Schwefelkies, Kupferkies und ähnliche Mineralien jedoch, welche fast dasselbe spec. Gewicht wie der Zinnstein haben, sind durch mechanische Mittel nicht davon zu scheiden. Nachdem daher die Aufbereitung vollendet ist, werden die Erze geröstet; theils wird dadurch eine Zerkleinerung bewirkt, ganz besonders aber werden, während der Zinnstein unverändert bleibt, die andern Mineralien zersetzt, und beim zweiten Pochen und Waschen wird das, was zersetzt worden ist, fortgeschafft. Manchmal kann man, nach der Zusammensetzung des Erzes, dieses Rösten und Waschen zwei bis dreimal wiederholen; man setzt es nämlich so lange fort, bis der Rückstand ungefähr 50 p. C. Zinn giebt. Das Rösten geschieht entweder im Freien oder in backofenähnlichen Oefen, welche mit Kanälen in Verbindung stehen, worin die arsenichte Säure sich verdichtet, wie ich es bei der arsenichten Säure anführen werde. Ganz auf dieselbe Weise gereinigt kommt das Zinnerz auf den Seifen vor. Auf die Zinngänge und Zinnstockwerke hat nämlich Wasser und atmosphärische Luft, wie auf andere Bildungen,

Darstellung des Zinns aus den Erzen.

Die Stockwerke.

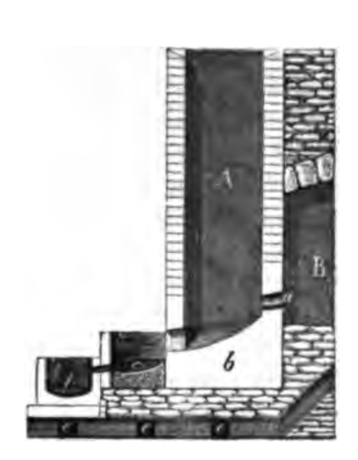
Aufbereitung derselben.

Die Zinnseifen, *stream-works*.

mechanisch und chemisch zerstörend gewirkt, so daſs in der Nähe dieser Bildung an tiefen Punkten, wo die strömenden Wasser stagnirten, sich Zinnstein abgelagert hat. Auf diese Weise haben sich in England Zinnseifen (so nennt man diese Ablagerungen) gebildet; sie enthalten nur sehr wenig fremde Beimengungen, indem der Arsenikkies und die andern Mineralien chemisch zersetzt und die specifisch leichteren Mineralien und die Zersetzungsproducte fortgeschlämmt worden sind.

Darstellung in Sachsen.

617. Das geröstete Zinnerz wird im sächsischen Erzgebirge in Schachtöfen, von ungefähr 8 Fuſs Höhe, verschmolzen. Die Wände des Schachts *A* sind aus Granitquadern gemauert. Er ruht auf einem Mauerwerk von





Gneus, und ist damit unten von drei Seiten umgeben. Der Bodenstein *b* besteht aus einem Grundstück, welches muldenförmig mit einer Neigung gegen die Abfluſsöffnung ausgehauen ist. Vor dieser Oeffnung ist aus Granitplatten ein vierkantiger Vorheerd *c* gemauert, in welchen Gestübe eingestampft wird. Der Vorheerd hat gleich oberhalb des Gestübtiegels eine Stichöffnung, durch welche er mit dem eisernen Kessel *l* in Verbindung steht. Nachdem der Ofen die gehörige Temperatur erreicht hat,

und das Gebläse, wovon die Düse in der Form *a* liegt, angelassen worden ist, werden Erz und Kohlen schichtweise aufgegeben. Das Zinnoxyd wird durch das Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas, das schon in geringer Höhe oberhalb des Schmelzraumes sich gebildet hat, reducirt. Eisenoxydul, etwas Zinnoxyd, die übrigen Erdarten und die Kieselsäure vereinigen sich zu einer zähschmelzbaren Schlacke, welche mit dem Zinn fortdauernd in den Vorheerd *c* abfliefst; in diesem sammelt sich auf dem Boden das Zinn, und die Schlacken werden abgezogen. Die Schlacken, welche noch viel Zinnkörner enthalten, werden wieder aufgegeben, so wie mit dem Erz auch stets zinnhaltige Schlacken von früheren Schmelzprocessen aufgegeben werden. Die Schlacken, welche nicht aufgegeben werden, pocht man, um die eingemengten Zinnkörner zu gewinnen. So oft der Vorheerd mit Zinn gefüllt ist, wird es in den Tiegel *l* abgelassen, und wenn es unter einer Kohlendecke so weit darin erkaltet ist, dafs es an der Luft nicht mehr anläuft, so wird es mit Kellen ausgeschöpft und auf eine geschliffene Kupferplatte ausgegossen; die dünnen Platten kommen zusammengerollt im Handel vor. Sobald eine Erzpost niedergeschmolzen ist, welches innerhalb 12 bis 16 Stunden erfolgt, werden die Schlacken noch einmal, indem der Wind verstärkt wird, bei einer höheren Temperatur durchgeschmolzen. Die Schlacke wird dabei vollkommen flüssig. Das Zinn, welches man dabei erhält, enthält Eisen, Arsenik und andere Beimengungen. Es wird auf einem Heerde, welcher der Länge nach von beiden Seiten nach der Mitte hin sich vertieft und nach vorn etwas neigt, und den man mit glühenden Kohlen bedeckt, ausgesaigert; das reine Zinn, welches am leichtesten schmilzt, fliefst durch die Kohlen und sammelt sich vorn in einem Stichheerde an. Nochmaliges Umschmelzen der Schlacke ist selten mit Vortheil verbunden. Da das Erz im fein vertheilten Zustande aufgegeben wird, so reifst es der Wind des Gebläses leicht mit sich; man macht daher die Kohlen vor

Die Schlacken werden noch einmal durchgeschmolzen.

Das Zinn wird durch Aussaigern gereinigt.

dem Aufgeben nafs, und leitet die aus dem Ofen strömende Luft noch in Kammern, worin sich das fortgerissene Erz absetzen kann.

Darstellung in England aus dem Zinnerz der Seifen,

Das reine Zinnerz von den Seifenwerken in England wird, nachdem es durch Pochen und Waschen gereinigt worden ist, in einem Schachtofen, welcher einem Cupoloofen ähnlich ist und einen Vorheerd hat, in welchen das reducirte Zinn fortdauernd hineinfliefst, mit Kohlen niedergeschmolzen. Aus dem Vorheerde wird das Zinn in einen Kessel abgelassen, worin beim Erkalten das reine Zinn oben, das unreine sich unten ansammelt; das reine wird dann in einen erhitzten Raffinirkessel mit Kellen übergeschöpft, und das unreine wird wieder auf den Ofen aufgegeben. In das schmelzende reine Zinn taucht man nasse Holzkohlen unter, durch die daraus sich entwickelnden Gasarten wird noch etwas Schlacke ausgeschieden, die man abschäumt, dann schöpft man das Oberste mit Kellen aus und giefst es in Blöcke; das untere wird umgeschmolzen. Erhitzt man diese Blöcke so stark, dafs das Zinn brüchig wird, und läfst man sie tief herunterfallen, so zertheilt es sich in Körner. Das Zinn, welches in Blöcken (*stream-tin*) und Körnern (*grain-tin*) im Handel vorkommt, ist sehr rein; es enthält kaum $\frac{1}{10}$ p. C. Eisen, kein Arsenik, kein Blei und kein Kupfer.

stream-tin.

grain-tin.

aus dem Zinnerz der Gänge und Stockwerke.

618. Das Zinnerz aus den Gängen und Stockwerken wird in England zuerst gepocht, dann gewaschen und geröstet. Der Kupfervitriol, welcher sich beim Rösten und zwar des dem Zinnstein beigemengten Zinn- und Kupferkieses bildet, wird mit Wasser ausgezogen, und das Kupfer durch Eisen daraus gefällt; dann wird das geröstete Erz noch einmal gewaschen und, mit Steinkohlenpulver gemengt, im Flammenofen ausgeschmolzen. Um die Schlacke flüssiger zu machen, setzt man Kalk zu. Mit Steinkohlen wird gefeuert; die Temperatur steigert man schnell bis zum Schmelzen der Masse. Die flüssige Schlacke wird zu wiederholten Malen abgezogen, und nachdem zuletzt

noch Steinkohlen in kleinen Stücken zugesetzt worden sind, wird das Zinn abgelassen und in Blöcke gegossen; diese werden (130 Centner auf einmal) in einem Flammenofen mit allmählig steigender Temperatur erhitzt. Das reinere Zinn fliefst durch das Stichloch ab, und die Verbindungen von Zinn mit Eisen, Arsenik, Kupfer u. s. w., welche einer höheren Temperatur als das Zinn zum Schmelzen bedürfen, bleiben zurück: diese werden durch stärkeres Feuer geschmolzen. Das flüssige Metall läfst man in einem Kessel erkalten, schöpft die oberen Schichten ab, giefst sie in Blöcke, und reinigt sie, wie die früheren Blöcke, im Flammenofen; die untere Schicht wirft man weg. In das durch die Saigerung gereinigte Zinn, welches in Kesseln flüssig erhalten wird, taucht man grüne Reisigbündel ein; die sich entwickelnden Gasarten bringen ein Aufwallen hervor. Der Schaum, welcher sich bildet und aus Zinnoxyd und fremden Beimengungen besteht, wird weggenommen, und wenn man das Zinn bis zu einem bestimmten Punkt hat erkalten lassen, so schöpft man das obere reinere Zinn ab; dieses Zinn kommt im Handel unter dem Namen *block-tin* vor. Das reinste Zinn dieser Sorte enthält nur eine Spur Eisen und $\frac{1}{4}$ p. C. Kupfer, das gewöhnliche $\frac{1}{5}$ p. C. Eisen, 1 p. C. Kupfer und $\frac{1}{10}$ p. C. Arsenik. Das Zinn, welches auf dem Boden des Kessels sich ansammelt, wird noch einmal ausgesaigert.

block-tin.

619. Die wichtigste Verwendung des Zinns ist zum Verzinnen des Eisenblechs (s. oben §. 487.). Früher waren zinnerne Trink- und Efsgeschirre sehr verbreitet; jetzt sind sie allgemein durch Fayence- und Porcellan-Geschirr verdrängt. In Apotheken und Färbereien werden, um fremde Beimengungen zu verhüten, noch am häufigsten Geschirre von Zinn angewandt. Das Zinn wird in Formen von Bronze gegossen; je nachdem die Gestalt des Geschirrs es erfordert, besteht diese Form aus mehreren Theilen, welche zusammengesetzt werden. Inwendig überpinselt man sie mit Bimsteinpulver, welches man

Anwendung des Zinns zu Geräthschaften.

mit Eiweifs angerührt hat. Ehe man das Zinn in den Eingufs giefst, wird die Form so stark erhitzt, dafs das Zinn alle Theile ausfüllen kann. Die zinnernen Geschirre werden abgedreht und polirt. Will man das Geschirr mit Henkeln oder andern Theilen versehen, so werden diese später angegossen; man füllt das Geschirr mit Sand, setzt die Form des Henkels, wo man ihn angiessen will, an das Geschirr, und giefst durch einen besonderen Eingufs das Zinn ein, welches da, wo es mit dem Geschirr in Berührung kommt, an dasselbe anschmilzt. Da das reine Zinn etwas spröde ist, so ist es für den gewöhnlichen Gebrauch zweckmässig, eine Legirung, welche 18 p. C. Blei enthält, anzuwenden. Wenn der Bleigehalt nicht ein Drittel der Legirung übersteigt, so oxydirt sich das Blei nicht auf Kosten der Luft, selbst wenn die Legirung mit sauren Flüssigkeiten längere Zeit in Berührung bleibt. Den Gehalt einer solchen Legirung an Blei und Zinn kann man am bequemsten durch das specifische Gewicht derselben bestimmen, da sie um so schwerer ist, je mehr Blei sie enthält; für diese Bestimmung hat man Tabellen entworfen. Das Zinn oxydirt sich auf Kosten der Luft, wenn es mit Essigsäure und andern Pflanzensäuren, oder mit Ammoniak in Berührung kommt. Ferner wird es aufgelöst, wenn saures schwefelsaures Kali, Salmiak, Alaun und concentrirte Auflösungen mehrerer anderer Salze darin gekocht werden; Auflösungen von weinsaurem, essigsaurem und salpetersaurem Kali, von phosphorsaurem und borsaurem Natron bewirken dieses jedoch nicht. Man erkennt das Zinn in dieser Auflösung leicht, wenn man sie sauer macht und mit Schwefelwasserstoff fällt. Das Ammoniak, welches in zinnerne Kühlgeräthschaften geleitet wird, giebt, mit Schwefelwasserstoff und Säure versetzt, stets einen gelben Niederschlag von Doppelt-Schwefelzinn.

als Stanniol.

620. Zu Drähten oder Röhren bei der Temperatur des kochenden Wassers gezogen, verliert das Zinn alle Elasticität. Man hat die Röhren zu Cathetern angewandt.

Im Handel kommt das Zinn noch in sehr dünnen Platten, bis zu $\frac{1}{800}$ Zoll Dicke, unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol, vor; es wird zur Belegung von Spiegeln, zum Einschlagen verschiedener Waaren, z. B. Chocolade, zur Belegung von Leidener Flaschen u. s. w., verwandt. Um Stanniol zu verfertigen, giefst man Stangen, welche unter Schwanzhämmern (s. oben §. 472.) ausgeschlagen werden. Zuerst werden sie zu Blechen ausgeschlagen; dann legt man 6 bis 9 Bleche auf einander und schlägt diese zusammen aus; darauf zerschneidet man sie in zwei Theile, legt sie auf einander, und bringt sie wieder unter den Hammer. Bei feineren Sorten wiederholt man diese Operation, bis gegen 96 Blätter über einander liegen. Durch Auswalzen des Zinns kann man gleichfalls Stanniol darstellen. Aus einer Legirung von Zinn und Zink wird das unächte Blattsilber gemacht.

621. Zinnoxyd, nämlich geschlämmte Zinnasche, wird zum Poliren harter Gegenstände angewandt; ferner zur undurchsichtigen weifsen Glasur (s. oben §. 287).

Anwendung des Zinnoxyds,

622. Musivgold, welches sich leicht auf die Oberfläche der Körper in den dünnsten Schichten vertheilen läfst, wird zur unächten Vergoldung auf Holz, Gyps, Pappe u. s. w. angewandt, indem man es mit Eiweifs aufträgt; man überzieht es nachher mit einem Lack, z. B. bei Lampen.

des Musivgolds,

623. Zinnchlorür und Zinnchlorid werden in der Färberei für gewisse Farben angewandt, wie Alaun oder essigsaure Thonerde für andere; das Zinnoxydul und Zinnoxyd geben mit den löslichen Pflanzenfarben unlösliche Niederschläge. Ausgezeichnet sind die Niederschläge mit einer Abkochung von Cochenille; vermittelst Zinnchlorid erhält man damit einen lebhaft rothen, vermittelst Zinnchlorür einen schwärzlichrothen Niederschlag. Man setzt zu diesen Verbindungen Salmiak hinzu, um dadurch die früher erwähnten Doppelverbindungen zu erzeugen, welche nicht vom Wasser zersetzt werden. Auch an-

des Zinnchlorürs und Zinnchlorids in der Färberei.

dere Zusätze hat man versucht, theils um dadurch Sicherheit im Färben, theils um verschiedene Nüancen der Farben zu erhalten.

24. Kupfer.

Darstellung des reinen Kupfers.

624. Das Kupfer erhält man rein, wenn man reines basisch kohlensaures Kupferoxyd in einem Kohlentiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Das russische Kupfer bester Sorte und das gediegene Kupfer sind sehr reines Kupfer und zuweilen nur mit einer Spur Eisen verunreinigt. In der Natur kommt das Kupfer krystallisirt vor; auch kann man es, wie den Schwefel, beim Erkalten des flüssigen Kupfers in Krystallen erhalten, und zwar, wie das natürliche, in den Formen des regulären Systems, als Würfel, Octaëder u. s. w. Das Kupfer hat einen lebhaften Glanz und eine rothe Farbe; in dünnen Blättchen ist es mit grüner Farbe durchsichtig. Man erhält es in diesem Zustande, wenn man ein Glasrohr mit einer dünnen Schicht Kupferoxyd überzieht, und dieses durch Wasserstoffgas reducirt. Es läfst sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen und zu feinen Drähten ausziehen, und behält dabei eine grosse Zähigkeit, Elasticität und Festigkeit; ein Draht von $\frac{826}{1000}$ Linie Durchmesser trägt noch 302 Pfund, ohne zu zerreissen. Es hat ein specifisches Gewicht von 8,9. Es gehört zu den besten Wärmeleitern, schmilzt bei einer starken Rothglühhitze, und verflüchtigt sich bei einer sehr hohen Temperatur.

Physikalische, chemische Eigenschaften desselben.

In Berührung mit trockner Luft oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur das Kupfer nicht. Man kann es, wenn man Kupferoxyd durch Wasserstoffgas bei der niedrigsten Temperatur, bei welcher noch Reduction Statt findet, nämlich bei 140°, reducirt, im fein vertheilten Zustande, wie das Eisen, erhalten, in welchem es sich mit dem Sauerstoff der Luft, aber erst nach einigen Tagen, allmählig zu Oxyd verbindet. Bis zur Rothgluth erhitzt, verbindet es sich langsam auf der Oberfläche

mit dem Sauerstoff der Luft; stärker erhitzt, brennt es, indem es ein grünes Licht verbreitet. In feuchter Luft, besonders wenn es selbst feucht wird, oxydirt es sich, indem Kohlensäure der Luft prädisponirend wirkt und basisch kohlensaures Kupferoxyd sich bildet. Aus derselben Ursache oxydirt sich Kupfer, wenn es mit Luft und zugleich mit Schwefelsäure, Essigsäure und andern Säuren in Berührung kommt. Mit verdünnten Säuren gekocht, zerlegt es das Wasser nicht, mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es eine geringe Menge Wasserstoffgas und die Flüssigkeit enthält etwas Kupferchlorür aufgelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, zerlegt es die Schwefelsäure, indem schweflichte Säure sich entwickelt und schwefelsaures Kupferoxyd sich bildet. Auf die Salpetersäure wirkt es schon in der Kälte, Stickstoffoxyd entwickelt sich, und salpetersaures Kupferoxyd bildet sich. Silber und Quecksilber werden durch Kupfer aus ihren Auflösungen ausgeschieden.

Das Kupfer verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, von denen das Oxydul und das Oxyd sich mit Säuren verbinden; die Zusammensetzung dieser beiden Sauerstoffverbindungen hat man durch Reduction derselben mit Wasserstoffgas gefunden.

Kupferoxydul, $\dot{Cu}$.

Vorkommen desselben in der Natur.

625. Das Kupferoxydul kommt in der Natur in rothen durchscheinenden Krystallen, *Rothkupfererz*, in Octaëdern mit den secundären Formen desselben, vor; künstlich erhält man es bei verschiedenen Hüttenprocessen, bei welchen man grössere Mengen Kupfer beim Zutritt der Luft erhitzt (z. B. im Spleifsofen), in derselben Form und mit denselben Eigenschaften.

Darstellung desselben.

Wenn man auf den Boden eines hohen Gefäfses Kupferoxyd schüttet, einen Kupferstab hineinstellt, es mit einer Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd füllt und luftdicht verschliefst, und dann längere Zeit stehen läfst, so bilden sich gleichfalls Krystalle von Kupferoxydul; auf ähnliche Weise mag sich Kupferoxydul, welches lange in der Erde lag, gebildet haben. Die äufsere Oberfläche desselben ist in

basisch kohlensaures Kupferoxyd (Malachit) verwandelt worden; darunter findet man häufig Kupferoxydul, und inwendig, wenn die Oxydation nicht vollständig erfolgt ist, Kupfer. Dieses beobachtet man nicht allein beim gediegenen Kupfer, z. B. am Ural, sondern auch bei kupfernen Münzen oder andern kupfernen Gegenständen. Man erhält das Kupferoxydul als rothes Pulver, wenn man zu einem Kupfersalz so viel Stärke- oder Fruchtzucker und Kali hinzusetzt, dafs das Kupferoxyd sich wieder auflöst; aus der blauen Flüssigkeit sondert sich allmählig, indem das Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an den Zucker abgiebt, wasserfreies Kupferoxydul aus; unter dem Mikroskop erkennt man ganz deutlich, dass die Krystallform desselben ein Octaëder ist. Kupferoxydul erhält man ferner, wenn man 5 Theile Kupferoxyd und 4 Theile Kupferfeilspähne gut mengt, bis zum starken Rothglühen erhitzt, und wenn man Kupferchlorür mit kohlensaurem Natron glüht; erhitzt man ein Gemenge von 100 Th. Kupfervitriol und 57 Th. krystallisirtem kohlensauren Natron so lange bis es fest wird, mengt es, nachdem man es pulverisirt hat, mit 25 Th. Kupferfeilen und erhitzt es bis zur Rothglühhitze, so bleibt, wenn man die Masse mit Wasser auszieht, Kupferoxydul als ein schönes rothes Pulver zurück. Es hat ein spec. Gewicht von 5,75.

Chemische Eigenschaften desselben.

An der Luft verändert sich das Oxydul nicht; mit Schwefelsäure und mit vielen andern Säuren übergossen, zerlegt es sich in Oxyd, welches sich mit der Säure verbindet, und in Metall; von Salpetersäure wird es oxydirt. Mit Salzsäure giebt es, wenn es kein Oxyd enthält, eine farblose Auflösung; enthält es Oxyd, so sieht sie dunkelbraun aus. Fällt man die Auflösungen des Oxyduls durch Kali, oder giefst man eine Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure in eine Kaliauflösung, so erhält man einen orangefarbigen Niederschlag, welcher sich rasch an der Luft oxydirt. Er ist sehr fein vertheiltes Kupferoxydul, welches durch Capillarattraction

etwas

etwas Wasser, selbst bei erhöhter Temperatur, zurückhält, das aber zu wenig beträgt, um ein Hydrat zu bilden. In Ammoniak löst sich das Oxydul, wenn ein Ammoniaksalz in der Auflösung vorhanden ist, leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf; gieſst man sie durch die Luft, so wird sie sogleich oxydirt und blau gefärbt. Man kann für diese Versuche am besten eine Kupferchlorürauflösung anwenden, welche man erhält, wenn man zu einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und schweflichtsaurem Natron Salzsäure hinzusetzt. Wird ein grünes kupferoxydhaltendes Glas der desoxydirenden Flamme ausgesetzt, so wird es roth, indem sich Kupferoxydul bildet (s. oben §. 261.). Sehr wahrscheinlich bildet das Kupferoxydul ein farbloses Glas, wenn es chemisch gebunden ist; so daſs die rothe Färbung von durchsichtigem Kupferoxydul herrührt, welches sich beim Erkalten ausgeschieden hat. Dieses ist unstreitig der Grund, weswegen das färbende Vermögen des Kupferoxyduls so bedeutend ist, daſs man das Glas nur in den dünnsten Schichten anwenden kann. Phosphorsalz zeigt vor dem Löthrohre dieselbe Erscheinung. Löst man in der durchsichtigen Perle die kleinste Quantität Kupferoxyd auf, und setzt ein wenig Zinn hinzu, um es zu Oxydul zu reduciren, so bleibt die Perle farblos; aber bis zu einer bestimmten Temperatur erkaltet, färbt sie sich schnell sehr intensiv bräunlichroth.

Es färbt das Glas roth.

626. Kupferoxyd. Man erhält es sehr rein, besonders zur Analyse kohlenstoffhaltiger Verbindungen, wenn man das beste russische Kupfer in reiner Salpetersäure auflöst. Rührt man, wenn man das Wasser so viel als möglich durch Abdampfen entfernt hat, die trockene Masse fortdauernd um, indem man ganz allmählig die Hitze steigert, so bildet sich ein basisches Salz, welches man in einem Tigel bei langsam gesteigerter Hitze bis zum Rothglühen erhitzt. Das Salz wird dann, ohne daſs ein Schmelzen oder Zusammensintern Statt findet, zerlegt, und man erhält das Kupferoxyd als feinvertheiltes

Darstellung des Kupferoxyds, Ċu.

schwarzes Pulver; noch feiner vertheilt erhält man es, wenn man kohlensaures Kupferoxyd glüht, doch ist es viel schwieriger, dieses ganz rein zu erhalten. Erhitzt man Kupfer lange Zeit beim Zutritt der Luft, so oxydirt es sich vollständig zu Kupferoxyd. Bei einer sehr erhöhten Temperatur schmilzt es. Erhitzt man das salpetersaure Kupferoxyd rasch, so erhält man es, indem sich aus einem schmelzenden Körper das Kupferoxyd aussondert, in aus kleinen Krystallen zusammengebackenen Massen. Schmilzt man Kupferoxyd mit Kali- oder Natronhydrat, so vereinigt es sich damit zu einer blauen Verbindung, welche, wie die ähnlichen Verbindungen des Eisenoxyds, durch Wasser zersetzt wird. Diese Verbindung löst bei der Rothglühhitze eine grössere Menge Kupferoxyd auf, welche beim Erkalten aus der Flüssigkeit sich in kleinen Krystallen ausscheidet, und die man leicht durch Abschlämmen von dem feinvertheilten Kupferoxyd, welches bei der Zersetzung der Verbindung durch Wasser sich ausscheidet, trennen kann. Das Kupferoxyd treibt, mit den kohlensauren Alkalien zusammengeschmolzen, die Kohlensäure zum Theil aus.

Verhalten gegen Kali und Natron.

Kupfersuperoxyd, $\ddot{C}u$.

627. Kupfersuperoxyd erhält man, wenn man in der Kälte Kupferoxydhydrat mit einer verdünnten Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd versetzt, als eine dunkelgelbbraune Masse. Es zersetzt sich sehr leicht. Mit Säuren übergossen, bildet es wieder Wasserstoffsuperoxyd.

Die Kupferoxydulsalze.

628. Von den Kupferoxydulsalzen ist sehr wenig bekannt, nur einige hat man krystallinisch darstellen können; ihre Auflösung ist farblos.

Schweflichtsaures Kupferoxydul erhält man als ein krystallinisches, schönes, rothes Pulver, wenn man die kochenden Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schweflichtsaurem Natron mit einander mengt und etwas zusammen kochen läfst, wobei sich die schweflichte Säure auf Kosten des Kupferoxyds zu Schwefelsäure oxydirt. Essigsaures Kupferoxydul erhält

man bei der Destillation des Grünspans als weifses voluminöses Sublimat.

Die Kupferoxydsalze.

629. Die löslichen Kupferoxydsalze kann man darstellen, wenn man basisch kohlensaures Kupferoxyd oder Kupferoxyd in der Säure auflöst; die unlöslichen, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd mit dem Kalisalz der Säure fällt. Die wasserhaltigen haben eine blaue oder grüne Farbe: die wasserfreien sind farblos. Mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt, lösen sie sich mit intensiv blauer Farbe auf, indem sich Doppelsalze bilden. Setzt man zu dieser Auflösung Kali im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich, indem das lösliche Doppelsalz zerlegt wird, Kupferoxydhydrat aus. Weder Kupferoxydul noch Kupferoxyd sind in reinem Ammoniak löslich. Aus den Auflösungen seiner Salze wird das Kupfer durch Kadmium, also auch durch Eisen und Zink, gefällt. Durch Cyaneisenkalium werden die Kupferoxydsalze braun, durch eine Kaliauflösung hellblau gefällt; der Niederschlag löst sich nicht in einem Ueberschufs der Fällungsmittel auf. In den schmelzenden Gläsern löst sich das Kupferoxyd leicht auf; sie werden grün dadurch gefärbt.

Kupferoxydhydrat, $\dot{C}u\dot{\bar{H}}$.

630. Kupferoxydhydrat stellt man dar, indem man zu schwefelsaurem Kupferoxyd eine Kaliauflösung im Ueberschufs zusetzt; kocht man es mit der überstehenden Flüssigkeit, so zersetzt es sich vollständig, so dafs man reines Kupferoxyd erhält, welches als poröses Pulver, wie das Kupferoxydul, etwas Wasser wahrscheinlich mechanisch gebunden zurückhält. Es ist ein interessantes Beispiel, wie durch blosse Temperaturerhöhung eine chemische Verbindung zerlegt wird. Uebergiefst man basisch kohlensaures Kupferoxyd, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit kohlensaurem Kali erhält, mit einer Kaliauflösung, so erhält man das Kupferoxydhydrat körniger, in welchem Zustande es sich nicht leicht zersetzt; es wird auf diese Weise unter dem Namen Bremerblau als Malerfarbe angewandt, und kommt auch in andern Farben als Hauptbestand-

Bremerblau.

theil vor. Setzt man zu einer Auflösung von Kupfersalzen eine von Zucker, Eiweifs und mehreren andern Substanzen dieser Art und nachher Kali im Ueberschufs hinzu, so löst sich das Kupferoxydhydrat wieder auf und bildet eine intensiv blau gefärbte Auflösung; auf 1 Theil Kupfervitriol muss man ungefähr 1 Theil Zucker nehmen.

Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol, $\dot{Cu}\ddot{S}+5\dot{H}$. Darstellung des reinen Salzes.

631. **Schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol.** Russisches Kupfer oxydirt man mit Schwefelsäure, welche man mit der Hälfte Wasser verdünnt hat, und löst das gebildete schwefelsaure Kupferoxyd in kochendem Wasser auf, wozu man etwas Salpetersäure hinzusetzt, um jede Spur von Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuändern; durch Umkrystallisiren kann man es leicht rein von Eisenoxyd erhalten. Im Grofsen kann der Kupfervitriol von Eisenoxydul gereinigt werden, wenn man ihn beim Zutritt der Luft in einem Flammenofen erhitzt, bis er anfängt sich zu zersetzen; der beigemengte Eisenvitriol ist alsdann vollständig zersetzt, so dafs beim Auflösen das Eisenoxyd zurückbleibt. Der Kupfervitriol ist in 2 Theilen kochenden und 4 Theilen kalten Wassers löslich; man erhält ihn in grofsen lasurblauen Krystallen, $\dot{Cu}\ddot{S}+5\dot{H}$, wenn man eine gesättigte Auflösung sehr langsam erkalten läfst. Erhitzt, giebt er zuerst sein Krystallisationswasser ab; bis 100° an der Luft erhitzt, giebt er 4 Atome Wasser ab, das letzte jedoch erst jenseits 221°, und sieht dann weifs aus: schwefelsaures Kupferoxyd dagegen, wenn es mit schwefelsaurem Kali, Natron oder andern Salzen verbunden ist, bleibt blau, auch wenn man alles Wasser ausgetrieben hat. Bei einer hohen Temperatur zersetzt es sich vollständig, indem Kupferoxyd zurückbleibt und Sauerstoff und schweflichte Säure entweichen.

Darstellung im Grofsen aus geröstetem Halb-Schwefelkupfer,

632. Im Grofsen wird der Kupfervitriol gewöhnlich aus Halb-Schwefelkupfer, $\text{Ꞓu}S$, dargestellt. Man erhitzt in einem Flammenofen Kupferplatten bis zum Kochpunkt des Schwefels, verschliefst dann den Ofen und wirft Schwefel hinein; Schwefel und Kupfer verbinden sich

sogleich mit einander zu Schwefelkupfer. Oder man legt in die Retorten, in denen man Schwefel, um ihn zu reinigen, der Destillation unterwirft, oberhalb des Schwefels Kupferstücke; ein Theil des Schwefels verbindet sich alsdann mit dem Kupfer. Dieses Schwefelkupfer oxydirt man bei einer sehr gelinden Hitze in einem Flammenofen; das Kupfer oxydirt sich zu Oxyd, ein Theil des Schwefels entweicht als schweflichte Säure, und ein anderer Theil bildet Schwefelsäure, welche sich mit einem Antheil Kupferoxyd zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet. Da der Schwefel, selbst wenn er sich ganz zu Schwefelsäure oxydiren würde, nur die Hälfte des Kupferoxyds sättigen kann (CuS und Sauerstoff$=2\dot{\mathrm{C}}\mathrm{u}$ und $\dddot{\mathrm{S}}$), so setzt man zu der gerösteten Masse, welche man in einen Kessel trägt, noch so viel Säure hinzu, als nöthig ist, um alles Kupferoxyd zu sättigen; die klar gewordene Auflösung wird zur Krystallisation abgedampft und der unlösliche Rückstand mit dem nächsten Posten wieder im Flammenofen geröstet.

bei der Kupfergewinnung aus dem Kupferstein und Concentrationsstein.

633. Bei der Gewinnung des Kupfers im Mansfeldischen gewinnt man zwei Schwefelverbindungen, den Kupferstein und den Concentrationsstein (Spurstein) (s. unten §. 665.), welche ungefähr 60 p. C. Halb-Schwefelkupfer und aufserdem hauptsächlich Schwefeleisen enthalten; diese werden 6 Mal geröstet. Wenn sie 3 Mal geröstet sind, so werden sie in Kasten geschüttet und mit Wasser ausgezogen; eben so nach dem vierten und fünften Mal, wobei man am zweckmäfsigsten wie beim Auslaugen des Alaunerzes (s. oben §. 207.) verfährt. Die Auflösung dampft man in bleiernen Pfannen ab, und läfst sie in kupfernen Kesseln krystallisiren; die Mutterlauge dampft man noch einmal zur Krystallisation ab. Wenn diese erfolgt ist, so fällt man das Kupfer aus der Auflösung durch Eisen, weil der Kupfervitriol, welcher noch darin enthalten ist, bei einer weiteren Concentration zu eisenhaltig sein würde. Den Kupfervitriol erhält man auf diese Weise am wohlfeilsten; er enthält etwa 3 p. C. Eisenvitriol.

aus oxydirtem Kupfer.

634. Kupferabfälle, Kupferhammerschlag, Kupferasche erhitzt man in einem Flammenofen, bis sich das Kupfer vollständig oxydirt hat; die Masse löst man in verdünnter Schwefelsäure auf und läfst sie krystallisiren. Bei der Gold- und Silberscheidung wird gleichfalls eine Gewinnung von Kupfervitriol als Nebenprodukt erwähnt werden.

Früher kam im Handel häufig, jetzt nur noch selten, Kupfer- und Eisenvitriol zusammenkrystallisirt vor; der Salzburger (doppelter Adler) enthält 76 p. C., der Admonter 83 p. C., der doppelte Admonter 80 p. C. Eisenvitriol. Zweckmäfsiger ist es für den Färber, Eisen- und Kupfervitriol zusammenzumischen.

Der Kupfervitriol wird hauptsächlich in der Färberei und zur Darstellung von Farben angewandt.

Schwefelsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat.

635. Digerirt man schwefelsaures Kupferoxyd mit Kupferoxydhydrat, so erhält man ein grünes Pulver, welches eine bestimmte Verbindung, $\dot{C}u\dddot{S}+2\dot{C}u\bar{H}+\bar{H}$, ist, nach einer andern Untersuchung besteht sie aus $\dot{C}u\dddot{S}+2\dot{C}u\bar{H}$. Fällt man schwefelsaures Kupferoxyd mit Kali, Natron, oder Ammoniak, indem man hiervon nur so viel hinzusetzt, dafs das Salz nicht vollständig gefällt wird, so erhält man gleichfalls einen grünen Niederschlag, welcher wahrscheinlich ein Gemenge von zwei Verbindungen ist, da auf 1 Atom Schwefelsäure mehr als 3 und weniger als 4 Atome Kupferoxyd und Wasser kommen. Eine ähnliche Verbindung, der *Krisuvigit*, in welchem auf 1 At. Schwefelsäure 3 At. Kupferoxyd und etwas mehr als 3 At. Wasser enthalten sind, kommt in Island bei Krisuvig vor und bildet dort ein mehr oder weniger mächtiges Lager.

Doppelsalze des schwefelsauren Kupferoxyds mit

636. Das schwefelsaure Kupferoxyd verbindet sich zu isomorphen Doppelsalzen mit dem schwefelsauren Kali, $\dot{K}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\bar{H}$, und dem schwefelsauren Ammoniak, $\bar{N}H^3\bar{H}\dddot{S}+\dot{C}u\dddot{S}+6\bar{H}$. Erhitzt man das Kalisalz, so ver-

den schwefelsauren Alkalien.

liert es zuerst sein Krystallwasser und schmilzt dann. Beim Erkalten krystallisirt es; sinkt die Temperatur aber bis zu einem bestimmten Punkt, so fällt es aus einander, welches unstreitig, wie beim zweifach-chromsauren Kali, von der ungleichen Ausdehnung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen herrührt. Erhitzt man die wässerige Auflösung des Kalisalzes, so bildet sich zweifach-schwefelsaures Kali, und ein Doppelsalz, $\dot{K}\ddot{S}+3\dot{C}u\ddot{S}+\dot{C}u\dot{\bar{H}}+3\dot{\bar{H}}$, scheidet sich aus, welches, mit Wasser gekocht, sich zersetzt und die vorher erwähnte grüne Verbindung zurückläfst. Das selensaure Kupferoxyd-Kali verhält sich ebenso. Das selensaure basische Doppelsalz erhält man schon unter dem Kochpunkt, und zwar in Krystallen. Mit schwefelsaurem Natron erhält man ein krystallisirtes Doppelsalz, $\dot{Na}\ddot{S}+\dot{C}u\ddot{S}+2\dot{\bar{H}}$, wenn man eine concentrirte Lösung beider Salze bei einer Temperatur über 36° C. krystallisiren läfst; bei einer niedrigern Temperatur bewirkt die Verwandtschaft des schwefelsauren Natrons zum Wasser, dafs jedes Salz für sich krystallisirt.

Cuprum sulphurico-ammoniatum.

637. Löst man pulverisirten Kupfervitriol in concentrirtem wässrigem Ammoniak auf, so sondern sich beim Erkalten der Flüssigkeit schöne, tiefblau gefärbte Krystalle ab. Man erhält diese Krystalle gleichfalls, nur langsamer, wenn man zu einer Kupfervitriolauflösung Ammoniak im Ueberschufs hinzusetzt, und diese durch einen langen Trichter auf den Boden eines Gefäfses giefst, welches man zur Hälfte mit Alkohol gefüllt hat; man erhält alsdann zwei Schichten, wovon die obere, der Alkohol nämlich, der unteren allmählig Wasser entzieht, aus welcher die Verbindung sich in schönen Krystallen aussondert. In kleinen Krystallen erhält man diese Verbindung, wenn man die blaue Auflösung mit Alkohol unter Umrühren fällt. An der Luft zersetzen sich die Krystalle, indem Ammoniak entweicht, und sie werden grün. Im Wasser lösen sie sich leicht auf; durch viel Wasser wird die Verbindung zersetzt. Setzt man zu einer

Kupfervitriolauflösung Ammoniak, so fällt zuerst die grüne Verbindung nieder; übergiefst man diese mit Ammoniak, nachdem man sie ausgewaschen hat, so wird sie zersetzt, die blaue Verbindung bildet sich und löst sich auf, und Kupferoxydhydrat bleibt zurück. Es ist schwer zu bestimmen, wie man die blaue Verbindung zusammengesetzt ansehen kann, vielleicht als eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak mit Kupferoxyd-Ammoniak, $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\dddot{S}+\bar{N}\bar{H}^3\dot{C}u$, oder wahrscheinlicher als schwefelsaures Kupferoxyd mit Ammoniak und Wasser, $\dot{C}u\dddot{S}+2\bar{N}\bar{H}^3+\bar{H}$, verbunden, für die letzte Art der Zusammensetzung spricht ein ähnlich zusammengesetztes Silbersalz.

Blauer Feuersatz.

Ein Gemenge von 3 Th. chlorsaurem Kali, 1 Th. Schwefel und 1¼ Th. schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak, mit einer Mastixauflösung angefeuchtet, brennt angezündet mit einer schönen blauen Flamme ab.

Krystalle isomorpher schwefelsaurer Salze.

638. Das schwefelsaure Kupferoxyd kann man mit vielen andern schwefelsauren Salzen in unbestimmten Verhältnissen zusammenkrystallisirt erhalten, wenn man die Auflösungen derselben mit einander mengt, zur Krystallisation abdampft und hinstellt. So krystallisirt das schwefelsaure Kupferoxyd mit schwefelsaurer Magnesia, mit schwefelsaurem Nickeloxyd und Zinkoxyd in der Form des Eisenvitriols. In diesen Krystallen verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff des Wassers wie im schwefelsauren Eisenoxydul, nämlich wie 1 : 7. Ist die Quantität des schwefelsauren Kupferoxyds überwiegend, so krystallisiren die Salze in der Form desselben und sind mit 5 Atomen Wasser verbunden; sind die andern Salze dagegen vorherrschend, so krystallisiren die zusammengesetzten Salze in der Form derselben und enthalten 7 Atome Wasser. Ebenso krystallisirt das schwefelsaure Kupferoxyd mit dem schwefelsauren Eisenoxydul und Kobaltoxyd in der Form des Eisenvitriols, und mit denselben Proportionen Wasser verbunden. Am

besten ersieht man die Art und Weise, wie man diese zusammenkrystallisirten Salze anzusehen hat, aus folgendem Versuch: Man bereitet sich eine gesättigte Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd, welche in der Form des schwefelsauren Eisenoxyduls krystallisirt. Wird in diese ein Krystall von Eisenvitriol mit secundären Flächen gelegt, so vergröfsert sich der Krystall in der Auflösung, und an dem Krystall erkennt man deutlich durch die blaue Farbe, wie viel von der Verbindung sich darauf abgesetzt hat; diesen Krystall kann man sich wieder in einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul vergrössern lassen, und dann wieder in die andere Auflösung legen, und diese Operation so häufig wiederholen, als man will. Man erhält alsdann einen einzigen Krystall, welcher in allen seinen Theilen, sowohl was die Ablagerung auf die primitiven als auf die secundären Flächen anbetrifft, aus verschiedenen Schichten von schwefelsaurem Eisenoxydul und von schwefelsaurem Kupferoxyd und Zinkoxyd besteht, und die relative Menge dieser Salze in dem Krystall ist von der Quantität abhängig, welche sich, während der Krystall in der Auflösung lag, aus der Auflösung ausscheiden und auf demselben absetzen konnte, und die man willkührlich bestimmen kann. Dieses Zusammenkrystallisiren ist einer der besten Beweise für die Isomorphie dieser schwefelsauren Salze und erklärt die Zusammensetzung vieler Mineralien, welche aus isomorphen Substanzen bestehen.

Salpetersaures Kupferoxyd. $\dot{C}u\ddot{N}$.

639. Salpetersaures Kupferoxyd erhält man, und zwar mit 3 oder 6 Atomen Wasser verbunden, durch Abdampfen der Auflösung leicht in schönen Krystallen, besonders wenn man zur Auflösung Salpetersäure im Ueberschufs hinzusetzt, worin es, so wie die meisten salpetersauren Salze, unlöslich ist. Es wird in der Kattundruckerei angewandt. Löst man salpetersaures Kupferoxyd in einer heifsen concentrirten Ammoniakflüssig-

keit auf, so erhält man eine krystallinische Verbindung $\dot{C}u + \ddot{N} + 2NH^3$.

Phosphorsaures,

640. **Phosphorsaures Kupferoxyd.** Fällt man schwefelsaures Kupferoxyd mit phosphorsaurem Natron, so fällt zuerst ein grüner Niederschlag, $\dot{C}u^3\ddot{P} + 3\dot{H}$, zu Boden, die späteren Fällungen scheinen Gemenge des neutralen mit diesem basischen und des sauren mit dem neutralen Salze zu sein. In der Natur kommt das basisch-phosphorsaure Kupferoxyd, mit Kupferoxydhydrat verbunden, als *Libethenit*, $\dot{C}u^3\ddot{P} + \dot{C}u\dot{H}$, und als *Phosphorochalcit*, $\dot{C}u^3\ddot{P} + 2\dot{C}u\dot{H} + 3\dot{H}$, vor.

kohlensaures Kupferoxyd.

641. **Kohlensaures Kupferoxyd.** Fällt man schwefelsaures Kupferoxyd mit kohlensaurem Natron, so sieht der lockere Niederchlag, $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H} + \dot{H}$, zuerst hellblau aus; nach einiger Zeit wird er grün und bildet dann ein dichtes Pulver. Durch Erwärmen kann man diese Umänderung befördern; wendet man aber Kochhitze an, so giebt es fast alles Wasser ab, und man erhält ein braunes Pulver. Die grüne Verbindung, welche in der Natur vorkommt, ist unter dem Namen *Malachit* bekannt. Sie ist basisch kohlensaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$, und kommt in so grofsen Massen und so rein vor, dafs sie zu grofsen Vasen, Tischplatten und andern Gegenständen dieser Art verarbeitet wird; einen andern Theil bringt man als Malerfarbe in den Handel. Sie bildet sich, wenn Sauerstoff der Luft, Kohlensäure und Wasser zugleich auf Kupfer einwirken.

Malachit, $\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$. *Aerugo nobilis.*

Braunschweiger, **Bremer Grün.**

Braunschweiger Grün kann man durch Fällung von Kupfervitriol und Alaun vermittelst Pottasche erhalten; es würde demnach ein Gemenge von dieser Verbindung und Thonerde sein. Bremer Grün enthält aufser dieser Verbindung noch kohlensaure Magnesia und Thonerde.

Kupferlasur, $2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$. **Bergblau.**

Kupferlasur ist eine Verbindung von kohlensaurem Kupferoxyd und Kupferoxydhydrat, $2\dot{C}u\ddot{C} + \dot{C}u\dot{H}$; sie kommt in der Natur in schönen, intensiv blauen Krystallen, und im Handel unter dem Namen Bergblau vor.

Man hat es bisher noch nicht künstlich dargestellt; was man dafür ausgiebt (Bremer Blau, *Cendres bleues*), ist das blaue Kupferoxydhydrat, mit verschiedenen Substanzen gemengt. Häufig findet man, dafs die Krystalle, ohne zu zerfallen, sich in Malachit umgeändert haben.

Löst man das grüne basisch kohlensaure Kupferoxyd in kohlensaurem Ammoniak auf und versetzt die Auflösung mit Alkohol, so scheiden sich blaue Krystalle aus, die bei einer gewissen Verdünnung eine bedeutende Grösse erreichen; sie bestehen aus $\dot{C}u + \dot{C} + NH^3$.

642. Arsenichtsaures Kupferoxyd. Diese Verbindung kommt als grüne Malerfarbe, unter dem Namen Scheelsches Grün, im Handel vor; im Grofsen gewinnt man sie, indem man 2 Pfund Pottasche und 11 Unzen arsenichte Säure in 4 Quart reinem Wasser auflöst und dann filtrirt. Diese Auflösung setzt man in kleinen Mengen zu einer heifsen Auflösung von 2 Pfund reinem Kupfervitriol in 12 Quart Wasser unter fortdauerndem Umrühren. Wenn sich der Niederschlag abgesetzt hat, giefst man die klare Flüssigkeit herunter, spült ihn zu wiederholten Malen mit heifsem Wasser ab und filtrirt ihn darauf; getrocknet wiegt er $1\frac{3}{8}$ Pfund. Die neutrale Verbindung erhält man als grünen Niederschlag, wenn man die Auflösung der neutralen Salze mit einander mischt. Durch überschüssiges Kali wird dieser Niederschlag zerlegt, indem sich Kupferoxydul und Arseniksäure bilden; im Ammoniak löst er sich zu einer farblosen Flüssigkeit auf. Zu sehr vielen grünen Farben wird in einigen Fabriken eine grössere oder geringere Menge arsenichter Säure genommen.

Arsenichtsaures Kupferoxyd, Scheelsches Grün.

643. Oxalsaures Kuferoxyd ist ein hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver; mit oxalsaurem Kali, Natron und Ammoniak verbindet es sich zu Doppelsalzen.

Oxalsaures,

644. Essigsaures Kupferoxyd. Kupfer löst sich in Essigsäure, wenn es damit gekocht wird, nicht im Mindesten auf; hat aber atmosphärische Luft Zutritt, so verbindet sich der Sauerstoff derselben mit dem Ku-

essigsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u\bar{A} + \dot{H}$.

pfer. Saure Speisen können in kupfernen Geschirren gekocht werden, ohne dafs sie Kupfer auflösen; läfst man sie aber darin erkalten oder längere Zeit darin stehen, so werden sie kupferhaltig, wodurch häufig Vergiftungen veranlasst werden. Die neutrale Verbindung, $\dot{C}u\bar{A}+\dot{H}(\bar{A}=C^4H^6O^3)$, erhält man, wenn man den Grünspan oder Kupferoxyd in Essigsäure auflöst und zur Krystallisation abdampft. Sie ist in 5 Theilen kochenden Wassers löslich und kommt im Handel in schönen grünen Krystallen als Malerfarbe, unter dem Namen destillirter Grünspan, vor, weil man zum Auflösen des Grünspans destillirten Essig nimmt; gewöhnlich läfst man sie an Stäben krystallisiren, welche man in den Krystallisationsgefäfsen befestigt. Läfst man eine gesättigte Auflösung dieses Salzes bei 3° oder bei einer niedrigeren Temperatur krystallisiren, so erhält man grofse blaue Krystalle, $\dot{C}u\bar{A}+5\dot{H}$, welche an der Luft verwittern und, bis 30° erwärmt, plötzlich undurchsichtig und grün, wie das neutrale Salz, werden. Sie behalten dabei ihre Form, und bestehen aus kleinen Krystallen des neutralen Salzes, welches wie ein Schwamm das ausgeschiedene Wasser, $4\dot{H}$, mechanisch eingeschlossen zurückhält.

Destillirter Grünspan.

Grünspan.

645. Unter dem Namen Grünspan kommt eine blaugrüne und eine grüne Malerfarbe im Handel vor; diese erhält man, wenn man Kupferplatten mit Essig besprengt, jene, wenn man sie mit gährenden Weinträbern schichtet und auf Kosten der Luft sich oxydiren läfst. In Montpellier stampft man die ausgeprefsten Weinbeeren in Fässer, welche man dicht verschliefst und an einem kalten Orte aufbewahrt; will man sie anwenden, so füllt man mit den Träbern eines Fasses zwei Fässer so locker, dafs sie davon voll werden, und bedeckt sie mit einem Deckel von Stroh. Die saure Gährung tritt alsdann ein, welche nach 3 bis 4 Tagen vollendet ist, wobei die Temperatur bis 40° steigt; ist die Temperatur wieder gehörig gesunken, so werden die Kupferplatten so heifs, dafs

Darstellung desselben in Montpellier.

man sie nicht anfassen kann, mit den gegohrenen Träbern in irdene Töpfe, welche 16 Zoll Höhe und 14 Zoll Durchmesser haben, geschichtet. Für jeden nimmt man 120 bis 160 vierkantige Kupferplatten, von denen jede 4 bis 6 Zoll Länge, 3 Zoll Breite und $\frac{1}{2}$ Linie Dicke hat und 3 Unzen wiegt. Wenn sie zum ersten Mal angewandt werden, so reibt man sie mit Leinwand ab, welche man in eine Grünspanauflösung getaucht hat. Der Topf wird mit einem Deckel aus Stroh zugedeckt. Nach zwei bis drei Wochen nimmt man die Platten aus den Töpfen, stellt sie zwischen Stäben senkrecht auf und läſst sie an der Luft trocknen, taucht sie darauf in Wasser und läſst sie wiederum trocknen, und wiederholt diese Operation 6 bis 8 Mal, jede Woche 1 Mal, wobei die Grünspandecke aufschwillt und der Oxydationsproceſs des Kupfers sich noch fortsetzt. Der Grünspan läſst sich dann leicht abschaben; er wird in einem Trog zusammengeknetet und in Säcken von weiſsem Leder an der Luft getrocknet. Von jeder Platte erhält man ungefähr 1 Loth. Die abgeschabte Platte wird von Neuem mit Träbern geschichtet und so lange angewandt, bis sie ganz zerfressen ist.

Blauer Grünspan, $\dot{Cu}\bar{A}+\dot{Cu}\dot{H}+5\dot{H}$,

Dieser blaue Grünspan ist eine bestimmte chemische Verbindung, $\dot{Cu}\bar{A}+\dot{Cu}\dot{H}+5\dot{H}$; versucht man sie in Wasser aufzulösen, so bleiben krystallinische Schuppen, $\dot{Cu}^3\bar{A}$, zurück, ein basisches, $\dot{Cu}^3\bar{A}^2$, und das neutrale Salz, $\dot{Cu}\bar{A}$, lösen sich im Wasser auf: $5(\dot{Cu}\bar{A}+\dot{Cu}\dot{H}) = \dot{Cu}\bar{A}$, $\dot{Cu}^3\bar{A}^2$, und $2\dot{Cu}^3\bar{A}$.

Darstellung in Grenoble.

646. In Grenoble werden Kupferplatten mit Essig benetzt und in einem warmen Raume aufgestellt; an anderen Orten schichtet man zuerst die Kupferplatten mit Flanelllappen, welche mit Essig getränkt worden sind, und setzt sie, wenn sich Grünspan gebildet hat, der Einwirkung der Luft aus, indem man sie von Zeit zu Zeit mit Wasser benetzt. Der so bereitete Grünspan sieht grün aus, und besteht hauptsächlich aus einer bestimmten chemischen Verbindung, $\dot{Cu}^3\bar{A}^2$, gemengt mit einer an-

Grüner Grünspan.

und Salmiak.

chlorür mit etwas Wasser übergiefst, welches man bis zum Kochen erhitzt und darauf so lange Chlorkalium hinzusetzt, bis das Kupferchlorür aufgelöst ist und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäfse erkalten läfst. Die Natriumverbindung krystallisirt nicht; sie ist für den Amalgamationsprocefs von Wichtigkeit.

Kupferchlorid, $Cu\bar{Cl}$.

650. **Kupferchlorid** stellt man dar, indem man Kupferoxyd in Chlorwasserstoffsäure auflöst; es ist sehr leicht in Wasser löslich. Aus der concentrirten Auflösung erhält man es in Krystallen, $Cu\bar{Cl}+2\dot{\bar{H}}$. Wenn überschüssige Salzsäure in der concentrirten Auflösung vorhanden ist, so sieht sie intensiv schwarz aus, indem die Salzsäure dem Chlorid das Krystallisationswasser entzogen hat. Dieselbe schwarze Flüssigkeit erhält man, wenn man Kupferchlorid in concentrirter Salzsäure auflöst. Die Alkoholflamme wird durch Kupferchlorid grün gefärbt. Kupferchlorid giebt, bis 100° erhitzt, zuerst Krystallisationswasser ab und wird braun, darauf zersetzt es sich und giebt die Hälfte seines Chlors ab; es bleibt also Kupferchlorür zurück.

$Cu\bar{Cl}+3.\dot{Cu}\dot{\bar{H}}+\dot{\bar{H}}$.

Setzt man Kali zu einer Kupferchloridauflösung, so entsteht zuerst ein grüner Niederschlag, $Cu\bar{Cl}+3.\dot{Cu}\dot{\bar{H}}+\dot{\bar{H}}$. Dieselbe Verbindung erhält man auch, wenn Kupfer, mit Salzsäure besprengt, der Luft ausgesetzt wird; sie kommt in der Natur, $Cu\bar{Cl}+3.\dot{Cu}\dot{\bar{H}}$ u. $Cu\bar{Cl}+3.\dot{Cu}\dot{\bar{H}}+3\dot{\bar{H}}$, krystallisirt, in Chili vor. Mit Ueberschufs von Kali versetzt, wird sie zerlegt, so dafs beim Kochen Kupferoxyd sich bildet.

Atakamit.

Das Kupferchlorid kann man, mit Chlorkalium und Chlorwasserstoff-Ammoniak verbunden, in blauen isomorphen Krystallen, $K\bar{Cl}+Cu\bar{Cl}+2\dot{\bar{H}}$ und $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\bar{Cl}+Cu\bar{Cl}+2\dot{\bar{H}}$, erhalten, wenn man die Auflösungen der Salze mit einander mischt und dann krystallisiren läfst.

Kupferjodür, Kupferjodid.

651. Versetzt man ein Kupferoxydsalz mit Jodkalium, so bildet sich **Kupferjodür** und Jod wird frei. Kupferjodür erhält man gleichfalls, wenn man Kupfer mit einem Ueberschufs von Jod und Wasser digerirt.

Ueber-

Uebergiefst man Kupferjodür mit Ammoniak und erwärmt die Flüssigkeit beim Zutritt der Luft, so wird Sauerstoff aufgenommen und Kupferoxyd schlägt sich nieder, indem Kupferjodid-Ammoniak aufgelöst bleibt, welches sich auf Zusatz von Alkohol in dunkelbraunen Krystallen, $\mathrm{CuI + 2NH^3 + \dot{H}}$, ausscheidet.

652. Kupferfluorid erhält man, wenn man zu Fluorwasserstoffsäure kohlensaures Kupferoxyd hinzusetzt; aus der sauren Auflösung sondert es sich beim Verdampfen derselben krystallinisch aus. Es verbindet sich mit Fluorkalium, $\mathrm{KF + CuF}$, mit Fluoraluminium, $\mathrm{AlF^3 + CuF}$, und andern Fluormetallen.

Kupferfluorid.

653. Kupfercyanür. Man kann das Kupfercyanür erhalten, wenn man Kupferoxydulhydrat mit Cyanwasserstoffsäure übergiefst; leichter erhält man es aber aus dem Kupfercyanid. Setzt man zu einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd Cyanwasserstoffsäure hinzu, so fällt ein gelber Niederschlag, Kupfercyanid, nieder, welcher sehr bald sich in einen grünen krystallinischen Körper, Kupfercyanürcyanid, $\mathrm{\overline{Cu}\overline{Cy} + Cu\overline{Cy} + 5\dot{H}}$, umändert, indem Cyangas fortgeht. Wird diese Verbindung unter Wasser bis zum Kochen desselben erhitzt, so giebt sie Cyan und Wasser ab, und Kupfercyanür bleibt zurück. Löst man das Kupfercyanür in einer Cyankaliumauflösung auf, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung zuerst prismatische, dann rhomboëdrische Krystalle; die prismatischen, $\mathrm{K\overline{Cy} + \overline{Cu}\overline{Cy}}$, zersetzen sich, mit kaltem Wasser übergossen, Kupfercyanür bleibt ungelöst zurück, und aus der Auflösung krystallisiren beim Verdampfen wieder zuerst prismatische, dann rhomboëdrische Krystalle, welche bei derselben Menge Cyankalium zwei Drittel Kupfercyanür weniger als die prismatischen enthalten, heraus; kocht man dagegen die prismatischen Krystalle mit Wasser, so lösen sie sich vollständig auf. Die rhomboëdrischen Krystalle, $\mathrm{3K\overline{Cy} + \overline{Cu}\overline{Cy}}$, lösen sich unverändert im Wasser auf, und in

Kupfercyanür.

Kupfercyanürcyanid.

Kaliumkupfercyanür, $\mathrm{K\overline{Cy} + \overline{Cu}\overline{Cy}}$.

$\mathrm{3K\overline{Cy} + \overline{Cu}\overline{Cy}}$.

einer heifsen concentrirten Auflösung derselben kann man Kupfercyanür in grofser Menge auflösen, woraus beim Erkalten alsdann das prismatische Salz herauskrystallisirt. Man erhält die rhomboëdrischen Krystalle auch, wenn man thierische Kohle mit Kupfer und kohlensaurem Kali in kupfernen Gefäfsen schmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser auszieht und zur Krystallisation abdampft. Beide Verbindungen sind farblos. Die Auflösungen der Metallsalze werden dadurch gefällt, indem ähnliche Zersetzungen, wie beim Cyaneisenkalium, erfolgen.

Halb-Schwefel-kupfer, Kupferglanz, $\ddot{C}u\,S$.

654. **Halb-Schwefelkupfer.** Kupfer entzündet sich in Schwefelgas, wobei die Temperatur so hoch steigt, dafs das Schwefelkupfer schmilzt; es schmilzt leichter als Kupfer, erkaltet, erstarrt es zu einer krystallinischen schwarzgrünen Masse. Bei der Darstellung des Schwefelkupfers zur Kupfervitriolbereitung erhält man es häufig in den Formen des regulären Systems krystallisirt, als Octaëder u. s. w. Es ist für sich und in den in der Natur vorkommenden Verbindungen mit dem Schwefelsilber isomorph. In der Natur kommt es als *Kupferglanz* in geraden Prismen krystallisirt vor.

Einfach-Schwefel-Kupfer, Kupferindigo, Cu S.

655. **Einfach-Schwefelkupfer** erhält man als braunen Niederschlag, welcher sehr bald schwarz wird, wenn man Kupferoxydsalze mit Schwefelwasserstoff fällt; feucht oxydirt es sich an der Luft. Wird es erhitzt, so entweicht die Hälfte des Schwefels. Schmilzt man es mit Schwefelkalium und zieht aus der Masse das Schwefelkalium mit Wasser aus, so bleibt das Einfach-Schwefelkupfer krystallinisch zurück. Mit den höheren Schwefelungsstufen des Kaliums erhält man in der Kupferoxydauflösung Niederschläge, welche braun aussehen, und deren Zusammensetzung der des angewandten Schwefelkaliums entspricht. Diese Verbindung kommt auch als Mineral, *Kupferindigo*, vor.

Phosphor-Kupfer.

656. **Phosphorkupfer.** Erhitzt man Kupfer in einem Tiegel bis zur Rothglühhitze, und wirft Phosphor in kleinen Mengen darauf, so verbinden sich beide; die

Verbindung wird dabei flüssig; erkaltet bildet sie eine spröde Masse, welche 20 p. C. Phosphor enthält; stark erhitzt giebt diese Verbindung den Phosphor bis auf 7,7 p. C. ab. Wenn man phosphorsaures Kupferoxyd, $\dot{C}u^3\ddot{\ddot{P}}$, mit Wasserstoffgas über der Spirituslampe reducirt, so erhält man Kupfer mit der gröfsten Menge Phosphor, CuP, verbunden. Durch eine geringe Beimengung von Phosphor wird das Kupfer so hart, dafs man schneidende Instrumente daraus verfertigen kann.

Stickstoff-Kupfer.

657. **Stickstoff-Kupfer** erhält man, wenn man über fein vertheiltes Kupferoxyd, z. B. über das Kupferoxyd, welches durch Fällen einer kochenden Kupferoxydsalzlösung mit Kali dargestellt wird, bei einer Temperatur von ungefähr 250° trocknes Ammoniakgas leitet, indem der Sauerstoff des Kupfers sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Wasser und die Hälfte des Stickstoffs sich mit dem Kupfer verbindet ($6\dot{C}u$ und $2.\bar{N}\bar{H}^3 = \bar{C}u^3\bar{N}$, $\bar{N}$ und $6\dot{\bar{H}}$). Es ist ein schwarzes zartes Pulver; bis ohngefähr 300° erhitzt, zerlegt es sich unter Entwickelung eines schönen rothen Lichtes in Kupfer und Stickstoffgas. Stofs oder Reibung bewirken keine Zerlegung. Schwefelsäure wirkt wie die Wärme darauf ein, indem metallisches Kupfer sich ausscheidet und Stickstoffgas sich entwickelt. Mit verdünnter Salzsäure gekocht, zerlegt es sich damit in Kupferchlorür und Salmiak.

Vorkommen des Kupfers.

658. Fast alles Kupfer, welches in Europa gewonnen wird, kommt in der Natur mit Schwefel verbunden vor. Das wichtigste Mineral ist der *Kupferkies*, welcher aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen, $CuS + FeS$ oder $\bar{C}uS + \bar{F}eS^3$, besteht. Der Kupferkies kommt entweder in der metallführenden Gangformation, oder in grofsen, dem Ur- oder Uebergangsgebirge eingelagerten Massen, wie in Fahlun, bei Goslar u. s. w., vor. Mit dem Kupferkies kommen besonders auf den Gängen *Buntkupfererz*, $2\bar{C}uS + FeS$, seltener *Kupferglanz*, $\bar{C}uS$, ferner *Bournonit*, eine Verbindung des Schwefelantimons mit Schwefel-

Der Kupferkies.

kupfer und Schwefelblei, und die *Fahlerze* vor, welche wegen ihres Silbergehalts beim Silber besonders zu berücksichtigen sind. Wo Wasser und Luft in die Lagerstätten der Kupfererze eindringen konnten, haben diese eine chemische Zersetzung erlitten; so hat in den oberen Theilen der Gänge das Schwefelkupfer sich auf Kosten der in dem eindringenden Wasser aufgelösten Luft zu schwefelsaurem Kupferoxyd oxydirt. Enthielt das Wasser kohlensaure Kalkerde, so wurde das schwefelsaure Kupferoxyd zerlegt, schwefelsaure Kalkerde bildete sich, und Malachit und Kupferlasur entstanden; enthielt das Wasser organische Bestandtheile aufgelöst, so wurden diese wiederum zu Kupferoxydul und metallischem Kupfer reducirt; enthielt das Wasser phosphorsaure Salze, so wurde das schwefelsaure Kupferoxyd in phosphorsaures Kupferoxyd zerlegt. Oxydirte sich zugleich ein arsenikhaltiges Erz, so bildete sich arseniksaures Kupferoxyd.

Zersetzung desselben.

Das Kupferschieferflötz.

659. Viel interessanter als diese secundären Bildungen, welche in den oberen Theilen der Gänge und Lagerstätten des Kupferkieses vorkommen, ist das Kupferschieferflötz, eine weit verbreitete secundäre Kupfererzablagerung, welche zur Zeit der Bildung des älteren Flötzgebirges Statt fand. Zu dieser Zeit, in welche überhaupt die Entstehung einer grofsen Anzahl Gänge fällt, müssen grofse Massen von Kupferkies sich oxydirt haben, und zwar auf ähnliche Weise, wie noch jetzt in den Gruben durch Oxydation desselben vermittelst der Luft sich Kupfer- und Eisenvitriol bildet. Und so wie diese, in dem Grubenwasser aufgelöst, aus der Grube herausfliefsen, so haben Gewässer, worin Kupfer- und Eisenvitriol aufgelöst waren, sich in den grofsen Busen ergossen, welcher vom Harz, dem rheinischen Schiefergebirge, dem Odenwalde, dem Spessart, dem Thüringerwalde u. s. w. gebildet wurde. Die Salze tödteten die organischen Wesen, welche im Wasser lebten, und wurden durch die Bestandtheile derselben zu Schwefelmetallen reducirt;

ein Vorgang, welchen man künstlich leicht nachahmen kann, und dessen Annahme die so weit verbreitete und gleichmäfsige Ablagerung dieses Kupferflötzes genügend erklärt und durch die Fischabdrücke und andere Erscheinungen auch bestätigt wird.

660. In andern Gegenden, wie zu Chessy bei Lyon, kommt gleichfalls im älteren Gebirge ein Gang vor, welcher Kupferkies enthält; durch Zerstörung des Gebirges hat sich in der Nähe desselben ein Conglomeratgebirge gebildet, und in diesem, worin der Gang sich nicht erstreckt, findet man im Conglomerat Kupferlasur und andere Kupfererze, welche dadurch entstanden sind, dafs das Erz des Ganges zersetzt wurde, und dafs sich in Wasser lösliche Verbindungen gebildet haben, welche in das Conglomeratgebirge eingedrungen und dort wieder zersetzt worden sind. Eine interessante secundäre Bildung sind die Kupfererze vom Ural, aus welchen man dort das Kupfer gewinnt. Auf der Westseite des Urals kommen Malachit und Kupferlasur in einem Sandstein des älteren Flötzgebirges, dem Weifsliegenden, zerstreut vor, gewöhnlich da, wo vegetabilische Ueberreste sich finden, welche wahrscheinlich die Bildung dieser Verbindungen an den Stellen, wo sie lagen, bewirkt haben. Am östlichen Ural kommt da, wo Uebergangskalkstein und Dioritporphyr an einander grenzen, auf der Grenze ein weifser Thon vor, in welchem die Erze an einzelnen Stellen abgesondert liegen; gewöhnlich ist in der Mitte reines Kupfer, um welches Rothkupfererz liegt, und um dieses herum wieder Malachit und Kupferlasur. Das Kupfer ist durchaus frei von fremden Bestandtheilen, und daher wird das russische Kupfer, welches man aus diesen Erzen gewinnt, so sehr geschätzt. Am Ural findet man Malachitmassen von 200,000 Pfund. Am Altai kommt dagegen das Kupfer in Gängen mit Schwerspath und andern Substanzen vor, welche Hauptbestandtheile der metallführenden Gangformation sind.

Vorkommen des Kupfers in Chessy, am Ural, am Altai.

661. Die Kupfererze, welche oxydirtes Kupfer enthalten, werden mit Kohlen in einem Schachtofen nieder-

Darstellung des Kupfers

aus oxydirtem Kupfer, geschmolzen, indem man sie mit den nöthigen Zuschlägen versetzt, um eine flüssige Schlacke, welche kein Kupfer aufnimmt, zu erhalten; das Schwarzkupfer, welches man dabei erhält, wird in einem Spleifsofen, welcher ein dem Treibofen sehr ähnlicher Flammenofen ist, und der sich dadurch von dem Flammenofen wesentlich unterscheidet, dafs vermittelst eines Gebläses auf das flüssige Metall Luft geblasen wird, besonders von Eisen, Schwefel und andern Beimengungen gereinigt, und in Blöcken als Rosettenkupfer in den Handel gebracht.

aus Kupferkies. 662. Die Erze, welche Kupferkies und gewöhnlich aufserdem noch viel Schwefelkies enthalten, werden, wo dieses ausführbar ist, so viel als möglich von fremden Beimengungen durch mechanische Mittel gereinigt, darauf geröstet und geschmolzen, wobei sich Schlacke und Schwefelverbindungen (der Stein) bilden, in welchen das Kupfer, aufserdem aber noch Eisen enthalten ist; der Stein wird mehrere Male geröstet, und dann mit einem kieselsäurehaltigen Zuschlag, welcher das oxydirte Eisen aufnimmt, geschmolzen. Je nachdem man den Stein mehr oder weniger vollkommen röstet, erhält man entweder wieder eine Schwefelverbindung, welche weniger Eisen enthält, wie der erste Stein, oder Stein und Schwarzkupfer, oder bei vollkommner Oxydation des Steins nur Schwarzkupfer und Schlacke. In den Erzen ist in der Regel überschüssige Kieselsäure vorhanden, entweder frei als Quarz, oder mit Basen verbunden; durch das Rösten wird ein Theil der Schwefelmetalle oxydirt. Beim Niederschmelzen giebt das Eisen, wenn ein Theil des Kupfers oxydirt war, seinen Schwefel an das Kupfer ab und verbindet sich mit dem Sauerstoff desselben, so dafs, so lange noch Schwefeleisen in der niedergeschmolzenen Masse enthalten ist, kein oxydirtes Kupfer vorhanden sein kann. Wird der Stein geröstet, so bedarf das oxydirte Eisen Kieselsäure zur Schlackenbildung; am zweckmässigsten wendet man die Schlacke vom ersten Schmelzen an, und zwar so viel als nothwendig ist, damit wenig-

stens ein Eisenoxydulsilicat gebildet wird. Bildet sich nämlich ein Subsilicat, so wird beim Niederschmelzen Eisen metallisch ausgeschieden, die sogenannten Eisensauen bilden sich, oder das Schwarzkupfer wird wenigstens sehr eisenhaltig werden. Aufserdem, dafs man auf die Bildung des Silicats zu sehen hat, ist es vortheilhaft, wenn neben dem Kupfer etwas Stein vorhanden ist, weil, wenn Eisen sich ausscheidet, dieses das Schwefelkupfer des Steins, wenn es damit in hinreichende Berührung kommt, zersetzt und nicht in das Kupfer, sondern in den Stein geht.

Der Kupferschmelzprocefs in Fahlun.

663. Der Kupferschmelzprocefs in Fahlun ist für die Theorie dieses Schmelzprocesses, so wie überhaupt der Schmelzprocesse im Allgemeinen, von besonderem Interesse, da durch die Zusammensetzung der Erze die chemischen Processe, welche dabei Statt finden, sehr klar zu übersehen sind. Der Kupferkies kommt in Fahlun entweder mit Schwefelkies oder mit Quarz gemengt vor. Die übrigen Beimengungen sind für den Schmelzprocefs von keiner Bedeutung. Die Erze werden geröstet, auf 2 Th. schwefelkieshaltiges Erz nimmt man ungefähr 1 Th. quarzhaltiges, und setzt 10 bis 30 p. C. Rohkupferschlacken hinzu, welche aus einem Silicate von Eisenoxydul, $\dot{F}e^{3}\dddot{S}i$, bestehen. Das Niederschmelzen geschieht in einem Schachtofen mit perpendiculären Wänden, welcher, wie beim Hohofen (s. oben §. 441.), einen Vorheerd, also unten einen recht weiten Tiegel zur Ansammlung der Schmelzproducte hat; seine Höhe beträgt etwas über 8 Fufs. Bei einer guten Leitung des Ofens besteht die Schlacke aus einem Bisilicat von Eisenoxydul, $\dot{F}e^{3}\dddot{S}i^{2}$. Der Schmelzer bewirkt diese Verbindung dadurch, dafs er entweder mehr quarzhaltiges, oder mehr schwefelkieshaltiges geröstetes Erz hinzusetzt, welches oxydirtes Eisen enthält, und kann, da das Niederschmelzen bei der geringen Höhe des Ofens rasch erfolgt, dadurch einen Fehler in der Zusammensetzung der Schlacke, welchen er durch empirische Kennzeichen erkennt, verbessern. Bei

zu wenig Kieselsäure werden die Wände des Ofens stark angegriffen, und im Tiegel sondert sich aus der Schlacke das Eisenoxydulsilicat (Dalkarc und Lortled dort genannt) aus, welches neben dem Bisilicat in der Schlacke vorhanden und schwerer schmelzbar als dieses ist; der flüssige Stein sondert sich nicht gut von der Schlacke, und der Schmelzprocefs kommt in Unordnung. Wird vom Schmelzer nach den Kennzeichen, welche er für einen guten Gang hat, der Procefs geleitet, so ist die Schlacke ein Bisilicat, ist krystallisirt und hat die Form des Augits. Der Stein besteht gröfstentheils aus Halb-Schwefeleisen, FeS, Einfach-Schwefeleisen, FeS, und enthält 10 bis 15 p. C. Halb-Schwefelkupfer, CuS (=8 bis 12 p. C. Kupfer), und etwas Zink und Blei mit Schwefel verbunden. Dieser Stein wird in gemauerten Stadeln, wie am Harz (s. unten § 665.), viermal geröstet, wodurch Eisen und Kupfer beinahe vollständig oxydirt werden, und dann mit einem Zusatz von Quarz oder quarzhaltigem gerösteten Erz, womit sich das oxydirte Eisen, indem es zu Eisenoxydul reducirt wird, verbindet, entweder in besonderen Oefen oder in den Erzschmelzöfen, niedergeschmolzen, deren unteren Raum man umbaut. Dieser Raum wird in diesem Ofen viel kleiner gemacht, und die Schmelzproducte fliefsen durch eine Spalte in der Vorwand in einen kleinen Vorheerd, aus welchem die Schlacke fortdauernd abfliefst. Aus der Beobachtung des Schmelzens vor der Form, der Schlacke und des Kupfers, welches der Schmelzer an einen kalten Speer sich ansetzen läfst, ersieht er, ob er Kieselsäure (Quarz), oxydirtes Eisen (gerösteten Stein), oder auch Schwefelmetalle (ungerösteten Stein) zusetzen mufs. Die Schlacke mufs nämlich ein Silicat sein; ein Bisilicat würde unnützes Brennmaterial erfordern, weil man doppelt so viel Kieselsäure zuzusetzen hätte, ein Subsilicat dagegen Ausscheidung von Eisen (die sogenannten Ofensauen) bewirken; ferner mufs sich stets etwas Stein bilden, damit das Schwarzkupfer so wenig als möglich Eisen auf-

nehmen kann. Dieses wird auf ähnliche Weise, wie ich es vom Mansfeldischen Schwarzkupfer (s. unten §. 669.) anführen werde, in grofsen Heerdgruben gereinigt und als Rosettenkupfer weiter verarbeitet oder verkauft; der Stein, welchen man bei der Gewinnung des Schwarzkupfers erhält, dort Kupferlech genannt, und der aus Schwefeleisen, FeS, und Halb-Schwefelkupfer, ЄuS, besteht, wird geröstet, und zwar, da er an 72 p. C. Schwefelkupfer enthält, 17 bis 18 Mal, und wird alsdann wie der geröstete Stein vom Erzschmelzer niedergeschmolzen.

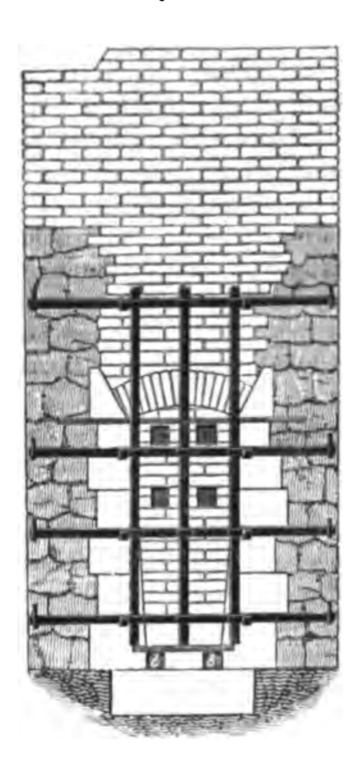
664. Nur da, wo der Kupferschiefer der Einwirkung der Luft und des Wassers ausgesetzt war, ist das Kupfer darin in oxydirtem oder gediegenem Zustande enthalten; höchst unbedeutend wird von solchen Erzen noch verschmolzen. Die Kupferschiefer, welche am östlichen Harzrande im Mansfeldischen, bei Rothenburg in Hessen und an andern Orten verschmolzen werden, enthalten aufser Thonschiefer so viele organische Ueberreste, dafs sie, angezündet, fortbrennen, und so viel kohlensaure Kalkerde, dafs sie bei einer erhöhten Temperatur schmelzen; das Kupfer ist darin mit Schwefel verbunden. Sie werden in grofsen Haufen auf eine Unterlage von Wellholz geschüttet, welches man anzündet, worauf der Verbrennungsprocefs sich durch die Masse verbreitet; das geröstete Erz wird darauf in einem Schachtofen niedergeschmolzen, welcher eine Höhe von 16 bis 18 Fufs hat. Die Schiefer werden so gemengt, dafs sie eine Schlacke von der nöthigen Flüssigkeit geben; sie erhalten deswegen einen Zusatz von 5 bis 8 p. C. Flufsspath, und wenn man einen Rosthaufen angebrochen hat, welcher eine zu dünnflüssige Schlacke giebt, so setzt man geröstete Schiefer hinzu, welche kieselsäurehaltiger, oder wenn sie zu zähflüssig ist, Schiefer, welche kalk- und eisenhaltiger sind. Aufserdem schmilzt man mit den Schiefern die Schlacken von dem Verschmelzen des gerösteten Steins mit durch, welche noch etwas Kupfer enthalten, das man auf diese Weise

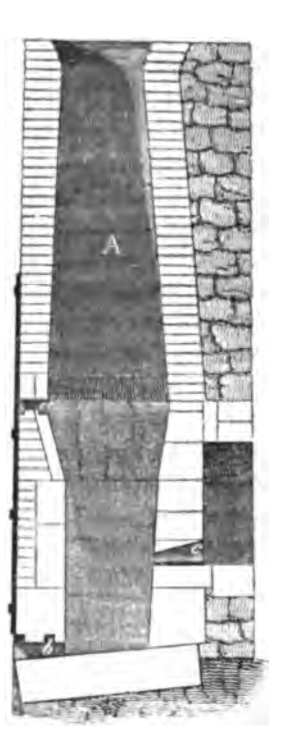
Kupfergewinnung aus dem Kupferschiefer.

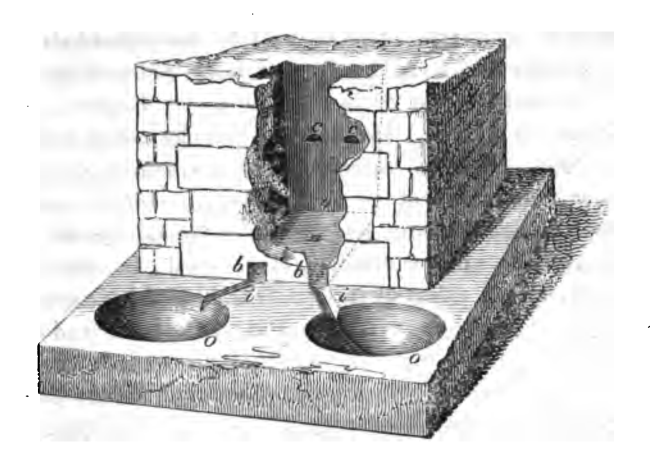
Das Rösten,

das Schmelzen der Schiefer.

gewinnen kann, und welche die Flüssigkeit der Schlacke vermehren. Da aber die Schlacke die Wände des Ofens auflöst, so sucht man den Schmelzpunkt in die Mitte des Ofens zu bringen, indem man, wie ich es späterhin auch beim Bleischmelzen anführen werde, an der Seite, wo das Gebläse liegt, die Schiefer, und auf der entgegengesetztên Seite das Brennmaterial, welches theils aus Holzkohlen, theils aus Coaks besteht, aufgiebt; wenn beide dann bis vor's Gebläse kommen, so läfst man vom Gebläse aus einen Kanal von ungefähr 8 Zoll von kalt geblasener fester Schlacke sich bilden, welchen man die Nase nennt. Die Schlacke und der Stein fliefsen durch eine von den Oeffnungen *b* ab, indem man die andere so lange verstopft, bis sich der Tiegel *o* mit Stein







gefüllt hat; dadurch, dafs die Schlacke auf dem Stein eine Zeit lang stehen bleibt, und unter der erkaltenden Oberfläche die Flüssigkeiten zufliefsen, hat der Stein hinreichend Zeit, sich aus der Schlacke auszuscheiden. Die Schlacke wird in Scheiben aus dem Tiegel von Zeit zu Zeit herausgenommen; will man sie zum Mauern anwenden, so wird sie in Formen eingedrückt. Während der eine Tiegel sich gefüllt hat, bringt man den andern in Ordnung, und läfst in diesen, indem man die eine Oeffnung *b* verschliefst und die andere öffnet, Schlacke und Stein fliefsen, und so abwechselnd, bis der Bodenstein und der untere Theil der Wände so aufgelöst sind, dafs das Schmelzen nicht mehr regelmäfsig Statt findet; dann ist der Ofen inwendig zu repariren. Man bemerkt beim Ausblasen, dafs sich unten im Ofen ein grofser Raum, worin Schlacke und Stein sich ansammeln, gebildet hat, so dafs der Zustand des Ofens, wie ihn die Zeichnung giebt, nur sehr kurze Zeit dauert; einen solchen Schachtofen mit zwei Vortiegeln nennt man einen Brillenofen. Auch bei diesem Procefs hat man, wie beim Ausschmelzen des Eisens, heifse Gebläseluft mit Vortheil angewendet.

Verwendung der Schlacke.

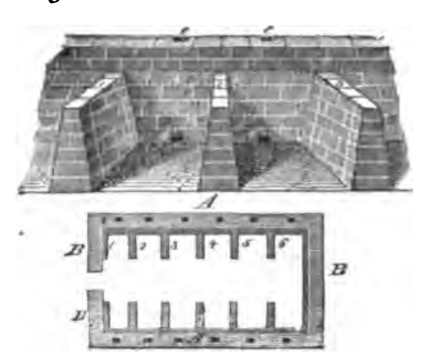
An Stein erhält man ungefähr 8 p. C. von den an-

Der Stein.

gewandten Schiefern. Dieser besteht hauptsächlich aus Einfach-Schwefeleisen, Fe S, und Halb-Schwefelkupfer, Cu S; er enthält von 20 bis zu 60 p. C. Kupfer, nach der Natur der Erze. Die Hütten, welche einen kupferarmen Stein erhalten, unterwerfen ihn einem Concentrationsschmelzen, indem er in Stücke zerschlagen und in gemauerte Stadeln, die ich gleich anführen werde, auf eine Unterlage von Wellholz gelegt wird; in die Mitte des Rosthaufens pflegt man eine Schicht Kohlen zu schütten. Diese Operation wird drei Mal wiederholt, und dann wird dieser geröstete Stein auf ähnliche Weise in demselben Schachtofen, wie die Schiefer, mit einem Zusatz von Schieferschlacke niedergeschmolzen, mit welcher sich das oxydirte Eisen des gerösteten Steins verbindet. Das Kupfer geht als Halb-Schwefelkupfer in den Stein, welcher sich dabei bildet; dieser enthält an 30 bis 40 p. C. Kupfer, aufserdem noch Eisen als Halb-Schwefeleisen, Schwefelsilber und etwas Schwefelkobalt, Schwefelnickel, Schwefelblei und Schwefelzink.

Der reiche Kupferstein und der Concentrationsstein werden in Stadeln geröstet.

665. Der reiche Kupferstein und der Concentrationsstein werden in gemauerten Stadeln einer sorgfältigen Röstung unterworfen. Die Roststelle ist rund herum mit einer Mauer umgeben und an einigen Orten mit einem leichten Dache bedeckt, um das Einregnen zu verhindern. Jede Stadel, 1, 2, 3, 4, 5, 6, ist ungefähr 6 Fufs lang und 6 Fufs breit; sie ist von der andern durch eine Mauer getrennt und hat eine Hintermauer *A A*, in welcher häufig ein Kanal *e*, welcher durch die Mauer des Rosthauses geht, um einen Luftzug zu bewirken, befindlich ist. Auf den Boden der Stadel legt man Wellholz (Reiser und gröbere Ae-



ste), und darüber den zerschlagenen Stein; durch das angezündete Wellholz werden die Schwefelverbindungen so stark erhitzt, dafs sie sich oxydiren. Hat dieses aufgehört, so wird der Stein in eine zweite Stadel, gleichfalls auf eine Unterlage von Wellholz, gestürzt, jedoch wird in die Mitte eine Schicht Kohlen gelegt; diese Röstung nimmt man sechs Mal vor. Nach dem dritten, vierten und fünften Rösten wird der Kupferstein in grofse vierkantige Kasten geschüttet und mit Wasser übergossen; in einigen Hütten stehen zwei, in anderen drei über einander, so dafs man die Flüssigkeit, mit welcher man den Inhalt des ersten Kastens ausgezogen hat, auf den des zweiten, und dann auf den des dritten abzapft, um eine concentrirtere Auflösung von Kupfervitriol zu erhalten. Diese Darstellung des Kupfervitriols habe ich schon beim schwefelsauren Kupferoxyd erwähnt. Wenn man keine Kohlen in die Mitte der Stadeln legt, so bilden sich mehr schwefelsaure Salze, wodurch die Vollendung des Röstprocesses aufgehalten wird.

Das Schwarzkupfer.

666. Der geröstete Stein, welcher das Eisen und Kupfer im oxydirten Zustande enthält, wird mit einem Zuschlag von Schieferschlacken, um das oxydirte Eisen aufzunehmen, in einem ähnlichen, nur etwas kleineren Ofen, wie der Schieferschmelzofen, niedergeschmolzen; in den Vortiegeln *e* sammelt sich Schlacke, Stein (Dünnstein) und Rohkupfer an. Wenn bei dem gerösteten Stein nicht so viel Schwefel mehr vorhanden ist, dafs sich hinreichend Dünnstein bilden kann, so mufs ein Stein, welcher nur drei Mal geröstet worden ist, also gröfsere Mengen Schwefel enthält, zugesetzt werden. Der Dünnstein, welcher aus Schwefeleisen und Halb-Schwefelkupfer, wovon 80 p.C. darin enthalten sind, besteht, also ungefähr wie der Concentrationsstein zusammengesetzt ist, wird wie dieser behandelt und mit ihm zusammen geröstet. Ist der Tiegel *e* mit Dünnstein und Schwarzkupfer gefüllt und die Schlacke weggenommen, so wird Wasser auf die heifse Masse gegossen und eine erkaltete Schicht

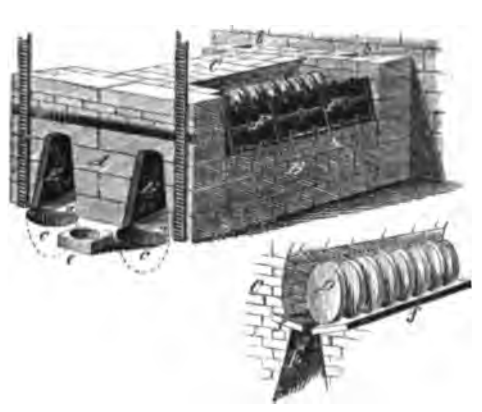


Dünnstein nach der andern abgehoben; eben so wird mit dem Kupfer verfahren. Das Schwarzkupfer enthält 95 p. C. Kupfer, $3\frac{1}{2}$ p. C. Eisen, $\frac{3}{4}$ p. C. Schwefel, $\frac{3}{4}$ p. C. Silber und etwas Antimon.

Der Saigerungsprocefs.

667. Die Gewinnung des Silbers aus dem Schwarzkupfer beruht darauf, dafs Blei und Kupfer sich zusammenschmelzen lassen, dafs aber beim Erstarren entweder beide Metalle gar nicht verbunden bleiben, oder dafs eine Legirung von vielem Kupfer mit wenigem Blei sich bildet, und das übrige Blei sich ausscheidet. Läfst man die flüssige Masse langsam erkalten, so scheidet sich das Blei aus, läfst man sie aber rasch erkalten, so erhält man ein inniges Gemenge beider Metalle; das Blei entzieht dem Kupfer das Silber.

In einem kleinen Schachtofen schmilzt man 3 Theile Kupfer nieder, entweder mit 10 Theilen gewöhnlichem oder mit 11 Theilen silberhaltigem Blei, welches man im Verlaufe dieses Processes gewinnt, und läfst die Metalllegirung aus einem Vortiegel in eiserne Formen fliefsen, wodurch man sie in runden Scheiben *D* (Saigerstücken) erhält; diese stellt man alsdann aufrecht auf zwei gegen einander und etwas nach vorn geneigte eiserne Platten *ff*, deren Kanten etwas von einander abstehen, so dafs eine Spalte dadurch sich bildet. Zwischen diese Scheiben werden glühende Kohlen gelegt und die



Blechthüren *F* herangestellt, um die Wärme zusammenzuhalten. Die leichtschmelzbare Legirung von Blei und Silber fliefst durch die Spalten in die Gosse *E*; der Bo-

den dieser Gosse besteht aus einer nach vorn hin schwach geneigten eisernen Platte *a*, auf welcher, da sie wie der Tiegel *c* so stark erwärmt wird, dafs das Blei flüssig bleibt, die Legirung hinunterfliefst und sich in dem Tiegel *c* sammelt; aus diesem wird sie in die Form *e* gegossen und dann wie silberhaltiges Blei abgetrieben. Nachdem alles Blei, was auf dem Saigerheerde ausgeschmolzen werden kann, abgeflossen ist, enthält der Rückstand, die Kiehnstöcke, noch ein Drittel seines Gewichts Blei. Dieser wird über ähnlichen Gossen, wie beim Saigerofen, deren aber mehrere neben einander liegen und welche mit einem gemeinschaftlichen Gewölbe überspannt sind, beim Zutritt der Luft erhitzt; Blei und etwas Kupfer oxydiren sich dabei, und die Oxyde tröpfeln in die Gosse. Der Rückstand, die Darrlinge, wird auf dem Gaarheerde, wie Kupfer, welches Blei und Eisen enthält, gereinigt. Aus den Produkten, welche bei diesen Processen fallen, werden durch besondere Schmelzprocesse entweder ein an Kupfer so reiches Blei gewonnen, dafs es auf den Saigerheerd kommen kann, oder ein nur etwas Kupfer enthaltendes Blei, welches man, wie z. B. das, was man durch die Reduction der Glätte erhält, mit dem Schwarzkupfer zusammenschmilzt.

Der grosse Bleiverlust bei diesem Procefs, welcher 12 p. C. des angewandten Bleis beträgt, und der grofse Aufwand von Brennmaterial und Arbeit, lassen erwarten, dafs dieser Procefs sehr bald allgemein durch den Amalgamationsprocefs verdrängt wird. Aus diesem Grunde ist hier nur so viel davon angeführt, als nöthig ist, um sich davon einen allgemeinen Begriff zu machen, da aufserdem auch das weitere Detail ohne alles wesentliche Interesse ist.

Gewinnung von Kupferstein aus den Rückständen des

668. Wie man für die Amalgamation den Kupferstein behandelt, werde ich bei diesem Procefs anführen. Nachdem man vermittelst Quecksilber das Silber ausgezogen hat, wird der breiige Rückstand, welcher aus Kupferoxyd, Eisenoxyd und Gyps besteht, mit 10 bis

Amalgamationsprocesses.

20 p. C. Thon zusammengeknetet und zu Ballen geformt, welche man, nachdem sie getrocknet worden sind, mit einem Zusatze von Schlacken des vorhergehenden Schmelzens und von Flufsspath in einem Brillenofen niederschmilzt, wobei man Schlacken, Dünnstein und Schwarzkupfer erhält.

Das Gaarmachen des Schwarzkupfers.

669. Dem Schwarzkupfer mufs man durch das sogenannte Gaarmachen die fremden Beimengungen so viel als möglich zu entziehen suchen; diese bestehen gewöhnlich in Eisen, Zinn, Kobalt, Nickel, Schwefel und Arsenik. Es enthält 94 bis 96 p. C. Kupfer; dem gesaigerten Kupfer ist besonders noch Blei beigemengt. Durch Oxydation werden die fremden Substanzen auf einem ähnlichen Heerde, wie beim Hammergaarmachen, entfernt. Der Tiegel *a* (s. §. 670.) wird zuerst mit brennenden Kohlen angefüllt, und durch ein Gebläse wird Luft in den Heerd geblasen. Ist die gehörige Temperatur hervorgebracht, so wird das Schwarzkupfer, gewöhnlich in Scheiben, auf die Kohlen gelegt und eingeschmolzen, so dafs es den Tiegel füllt. Das schmelzende Kupfer ist mit Kohlen bedeckt, doch wird die ganze Oberfläche von der Luft getroffen, da man zwei Düsen in der Form *i* anzuwenden pflegt und ihnen eine Neigung von ungefähr 15° giebt. Die Beimengungen werden oxydirt, welches dadurch am meisten befördert wird, dafs das Kupferoxydul, welches sich auf der Oberfläche des Kupfers bildet, im Kupfer sich auflöst und seinen Sauerstoff an die andern Körper abgiebt; denn selbst Schwefelkupfer zersetzt sich mit Kupferoxydul, indem schweflichte Säure und Kupfer gebildet werden. Die oxydirten fremden Beimengungen verbinden sich mit dem Thon und Sand des Heerdes, mit der Kieselsäure der Kohlenasche, und werden als Schlacke abgezogen; im Beginn sieht diese schwarz aus, zuletzt, wenn Kupferoxydul überschüssig ist, roth. Man läfst so lange das Kupfer der Einwirkung der Luft ausgesetzt, bis es Kupferoxydul aufgelöst enthält, was man theils an dem Ansehen, theils an der Bieg-

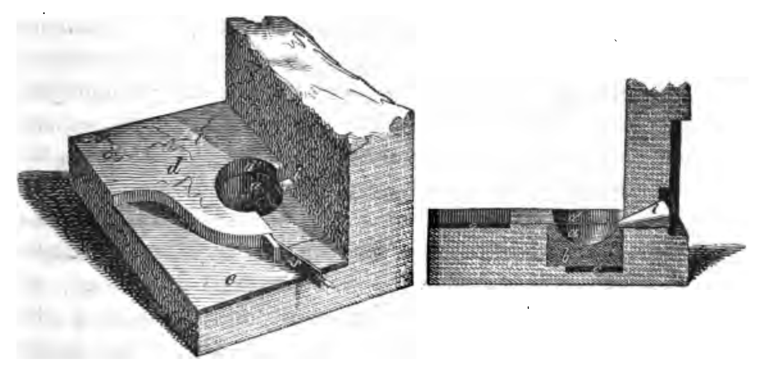
samkeit

samkeit einer Kupferrinde erkennt, welche sich an einen eisernen Stab ansetzt, den man von Zeit zu Zeit in das flüssige Kupfer taucht, da das biegsame Kupfer in dem Verhältnifs, wie es Kupferoxydul aufnimmt, brüchiger wird. Dann reinigt man die Oberfläche des Kupfers, giefst Wasser darauf und hebt mit einer Stange eine erkaltete Scheibe nach der andern ab. Weil diese Scheiben auf der untern Fläche ein rosenähnliches Ansehen haben, so nennt man dieses Kupfer Rosettenkupfer.

Rosettenkupfer.

670. Jedes Kupfer, auch das Rosettenkupfer, oder alte kupferne Geräthe, welche man umarbeiten will, bedürfen, damit sie den gehörigen Grad von Dehnbarkeit erhalten, noch eines Processes, der Hammergaare, wodurch das Kupferoxydul reducirt und fremde Beimengungen des alten Kupfers weggeschafft werden. Das Kupfer wird in der Heerdgrube *a* mit Kohlen eingeschmolzen; diese Grube wird in einen groben lehmhaltigen Sand einge-

Das Hammergaarmachen.



schlagen und ausgeschnitten, welchen man in einen ausgemauerten vierkantigen Raum, auf dessen Boden die Eisenplatte *c* liegt, eingestampft hat. Der Heerd ist mit eisernen Platten *o* und *d* belegt und die Heerdgrube ist, um die Kohlen zusammenzuhalten, mit einem gemauerten Kranz *d'* umgeben, welcher nach vorn eine Thür *s* hat, die der Arbeiter öffnet, wenn er im Heerde zu arbeiten hat. In der Form *i* liegt die Düse des Gebläses. Die Reduction

des Kupferoxyduls erfolgt, indem das Kupfer durch die Kohlen in die Grube herunterfliefst, und indem es mit den glühenden Kohlen längere Zeit in Berührung bleibt, nimmt es Kohle auf. Erst wenn der Heerd sich so mit Kupfer füllt, dafs der Windstrom des Gebläses die Oberfläche des flüssigen Kupfers treffen kann, giebt dieses allmählig den aufgenommenen Kohlenstoff wieder ab, wobei der Arbeiter sorgfältig den Punkt beachten mufs, wo das Kupfer keine Kohle mehr enthält und noch keinen Sauerstoff aufgenommen hat. Hauptsächlich richtet sich der Arbeiter nach der Probe mit dem Eisenstabe, indem er versucht, wie viele Male er das Kupfer, welches sich daran angesetzt, ohne es rasch abzukühlen, und wie viele Male, wenn er es in kaltes Wasser geworfen hat, biegen kann. Hat es den höchsten Grad der Biegsamkeit erreicht, so sperrt er sogleich das Gebläse ab. Auf den eisernen Platten des Heerdes stehen Formen verschiedener Art, in welche man Kupfer nach seiner weitern Bestimmung giefst, indem man es mit einer Kelle aus dem Heerde schöpft. Wenn man beim Gaarmachen des Schwarzkupfers auf dem Heerde das flüssige übergaare Kupfer durch desoxydirende Substanzen sogleich in hammergaares umändern will, so kostet es mehr Brennmaterial und mehr Arbeit, als wenn man es noch einmal einschmilzt, wobei Kohlen und Kupfer in die innigste Berührung mit einander kommen; man überläfst deswegen das Hammergaarmachen den Hütten, auf welchen das Kupfer weiter verarbeitet wird, und die schon für altes Kupfer dazu eingerichtet sind. Das Kupfer kann alsdann auch gleich in die für die weitere Verarbeitung passenden Formen gegossen werden.

Gewinnung des Kupfers in England.

671. In England gewinnt man das Kupfer aus dem Kupferkies, welcher mit Bergarten, deren Hauptbestandtheil Kieselsäure ist, mit Schwefelkies und etwas Arsenik- und Zinnkies gemengt, vorkommt. Die chemischen Processe, wodurch das Ausschmelzen des Kupfers bewirkt wird, sind fast ganz dieselben, wie bei dem Schmelzprocefs in Fahlun, nur dafs die verschiedenen Operationen

im Flammenofen und mit Steinkohlenfeuerung vorgenommen werden; dabei findet der wesentliche Unterschied Statt, dafs, wenn eine Oxydation erfolgt ist, durch den Schmelzprocefs keine Reduction wieder durch Kohle Statt finden kann, so dafs, wenn z. B. arseniksaure Salze sich gebildet haben, diese nicht wieder mit der reducirenden Kohle in Berührung kommen, sondern in die Schlacke gehen. Die aufbereiteten Erze mengt man so, dafs sie $8\frac{1}{2}$ p. C. Kupfer enthalten und eine flüssige Schlacke geben. Sie werden zuerst in einem weiten Flammenofen geröstet, und dann in einem kleineren, in welchem man eine höhere Temperatur erzeugen kann, mit einem Zusatz von den Schlacken des gerösteten Steins geschmolzen, wobei sich Schlacke und Stein bilden. Die Schlacke wird abgezogen und ein zweiter Einsatz von geröstetem Erz eingeschüttet und niedergeschmolzen, welches man so viele Male wiederholt, bis der Ofen mit flüssigem Stein gefüllt ist, wozu gewöhnlich drei Einsätze nöthig sind. Der Stein besteht aus Schwefeleisen und Schwefelkupfer, und enthält ungefähr 33 p. C. Kupfer. Den flüssigen Stein läfst man in kaltes Wasser fliefsen, wodurch man ihn in kleinen Körnern erhält. Er wird geröstet und mit kupferhaltigen Schlacken vom Erzschmelzen, welche das oxydirte Eisen aufnehmen, geschmolzen, wobei wieder Schlacke und der Concentrationsstein, welcher 60 p. C. Kupfer enthält, gebildet werden. Indem man diesen wiederum wie den Stein behandelt, erhält man einen zweiten Concentrationsstein, welcher 80 bis 90 p. C. Kupfer enthält. Dieser wird in einem dem Schmelzofen ähnlichen Ofen zuerst bei gelinderem Feuer geröstet, und dann wird die Hitze so gesteigert, dafs die Masse schmilzt; das Schwefelkupfer wird dabei zum Theil in Kupferoxydul umgeändert, und wenn man dieses mit dem unzersetzten Schwefelkupfer zusammenschmilzt, so bildet sich schweflichte Säure und unreines Kupfer, Rohkupfer. Fast alles Eisen und etwas Kupfer gehen in die Schlacke; die Schlacken von diesem, so wie von dem vorhergehenden

Schmelzen werden zum Schmelzen des gerösteten Steins angewandt. Das Rohkupfer wird in einem dem Schmelzofen ähnlichen Ofen auf einem Sandheerde gaar gemacht, indem man zuerst allmählig die Hitze bis zum Schmelzen des Kupfers steigert, wobei sich eine geringe Menge Schlacke bildet, welche roth gefärbt ist, also nur wenig Eisen und viel Kupferoxydul enthält. Man setzt das Oxydiren so lange fort, bis man an dem Bruch einer herausgenommenen Probe bemerkt, dafs das Kupfer Kupferoxydul beigemengt enthält; dann überschüttet man die Kupferfläche mit Kohlenlösche, und rührt es mit Birkenstangen um. Aus dem Holze entwickeln sich brennbare Gasarten, welche das gebildete Kupferoxydul wieder reduciren. Läfst man es zu lange mit dem Holze und den Kohlen in Berührung, so bildet sich Kohlenkupfer, welches man, indem man Luft zu der Kupferfläche strömen läfst, wiederum zerstören kann. Ist die Farbe einer herausgenommenen Probe lichtroth, zeigt die Bruchfläche ein dichtes Gefüge, und ist es weich und sehr dehnbar, so ist das Kupfer gut. Das flüssige Kupfer wird mit Kellen aus dem Ofen geschöpft und in eiserne, mit Thon ausgeschmierte Formen gegossen. Kupfer, welches nach Ostindien geschickt wird, giefst man in kleine Stangen von 6 Zoll Länge; man wirft sie noch heifs in kaltes Wasser, wodurch sich Kupferoxydul bildet, welches der Oberfläche ein hellrothes Ansehen giebt. Im Handel kommt es unter dem Namen Japanisches Kupfer vor.

Cementkupfer.

In einigen Gruben bildet sich aus dem Schwefelkupfer schwefelsaures Kupferoxyd durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, welches gewöhnlich mit vielem schwefelsauren Eisenoxydul in dem Grubenwasser aufgelöst ist; in dieses legt man Eisenabfälle, wodurch das Kupfer gefällt wird. Das Kupfer, welches man auf dieselbe Weise überhaupt aus kupferhaltigen Flüssigkeiten gewinnt, die man bei verschiedenen Processen erhält, nennt man Cementkupfer; es wird zur weiteren Verarbeitung wie das Schwarzkupfer gaar gemacht.

672. Geringe Beimengungen bewirken, dafs das Kupfer rothbrüchig wird. Ein geringer Gehalt von Eisen, Zinn, Zink, Arsenik, $\frac{3}{10}$ bis 1 p. C. Blei, $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{8}$ p. C. Kohle machen es untauglich zu jeder Verarbeitung bei erhöhter Temperatur; $\frac{1}{10}$ p. C. Blei ist nicht sehr schädlich. Kaltbrüchig wird es durch Eisen, insbesondere aber durch Kupferoxydul, welches sich bis zu 13,5 p. C. in schmelzendem Kupfer auflöst und beim Erkalten sich aussondert, doch so, dafs es mit dem Kupfer gemengt bleibt; 1,1 p. C. reicht schon hin, es für den gewöhnlichen Gebrauch zu verderben. Durch das Gaarmachen nimmt man so viel als möglich diese fremden Beimengungen weg. Beim Ausgiefsen des Kupfers mufs man aufserdem eine dichte Masse zu erhalten suchen; hat sich irgendwo eine Blase, oder haben sich beim Erkalten Risse und Höhlungen gebildet, so vereinigen sich die Stellen, wo Trennungen Statt gefunden haben, nie wieder, wie dieses bei allen nicht schweifsbaren Metallen, z. B. auch beim Zink, der Fall ist. Beim Auswalzen, Aushämmern u. s. w. vergröfsern sich diese fehlerhaften Stellen in dem Verhältnifs, wie das Metall gedehnt wird. Wird Kupfer zu heifs ausgegossen, so steigt es beim Erkalten in der Form in die Höhe und wird ganz blasig; unstreitig sind es Gasarten, die im Kupfer aufgelöst waren, welche dieses hervorbringen. So bemerkt man auch, dafs beim Gaarmachen des Kupfers oft ein Kochen entsteht, indem auf der Oberfläche des Metalls eine Menge Blasen, deren Wände aus flüssigem Kupfer bestehen, zerplatzen und ein Spritzen von Kupfer bewirken. Das flüssige Kupfer mufs man, ehe man es abgiefst, so weit erkalten lassen, dafs beim Festwerden die Oberfläche der Gufsstücke etwas einsinkt.

Einflufs fremder Beimengungen auf das Kupfer.

673. Das Auswalzen des Kupfers zu Blechen und das Ausziehen zu Draht geschieht auf ähnliche Weise, wie beim Eisen; in der Regel wird für die Kupferschmiede das Kupferblech zu Schalen in runde Scherben unter dem Hammer ausgeschlagen, und Stangen für

Verarbeitung des Kupfers auf den Hütten.

die Niete ausgeschmiedet. Der Hauptverbrauch des Kupfers ist zu Kochgeschirren, Branntweinblasen, Bierpfannen u. s. w. Gutes Kupfer läfst sich schon kalt sehr stark dehnen und braucht nur von Zeit zu Zeit erwärmt zu werden, so dafs man dem Kupferblech leicht die gehörige Form geben kann; die einzelnen Stücke werden durch Niete, die einen Kopf auf dem Nageleisen erhalten, mit einander verbunden, und bei Gegenständen, die sehr dicht halten sollen, verbindet man sie durch eine doppelte Reihe Niete. Die Löcher macht man mit einem Durchschlag (s. unten: Münzen). Das Niet wird durch das Loch gesteckt, mit dem Kopf auf den Ambofs gelegt, oder gegen den Kopf wird ein starker Hammer gehalten, und der andere Kopf durch Aufschlagen mit einem Hammer gebildet; werden die Niete heifs aufgeschlagen, so bewirkt die Zusammenziehung der Niete beim Erkalten eine noch innigere Verbindung der Flächen. Löthungen finden nur bei kleineren Gegenständen Statt, und zwar auf dieselbe Weise, wie beim Messing.

Legirungen von Kupfer und Zink.

674. Kupfer eignet sich, da es beim Erkalten leicht blasig wird, nicht zur Giefserei, durch einen Zusatz von Zink wird es dazu tauglicher; aufserdem ist diese Legirung härter und fester, als reines Kupfer, und läfst sich insbesondere besser feilen und drehen. Die Dehnbarkeit der Legirung ist aber geringer und nimmt mit dem Zinkgehalt ab; man darf daher zum Messingblech und Messingdraht den Zinkgehalt nicht zu grofs nehmen, während man bei Gufswaaren nicht so sorgsam zu sein nöthig hat. Gutes Messing enthält 28 bis 34 p. C. Zink. Will man durch die Legirung eine besondere Farbe erzielen, so nimmt man weniger Zink.

Tomback.

Tomback zu vergoldeten Waaren enthält 14 p. C., das Mannheimer Gold (*Semilor*) 10 p. C. Zink und 8 p. C. Zinn. Der Rothgufs, das Tomback, liefert beim Erkalten eine dichte Masse; sie läfst sich schwerer bearbeiten als Messing, nutzt sich weniger als dieses ab, wenn Eisen sich damit reibt, und wird deswegen zur Unterlage und zu Büchsen für

eiserne Zapfen an Maschinen, Instrumenten und anderen Gegenständen gewöhnlich angewandt. Gegen Säuren verhält sich das Messing ähnlich wie das Kupfer, weil, wenn man auf der äufsersten Fläche das Zink weggenommen hat, die Säuren, die auf das Kupfer nicht einwirken, durch dasselbe verhindert werden, mit dem tiefer liegenden Zink in Berührung zu kommen.

Darstellung des Messings.

675. Früher wurde das Messing dargestellt, indem man Kupfer mit calcinirtem Galmei und Kohlenpulver zusammen erhitzte; jetzt wird Kupfer und Zink zusammengeschmolzen. Das Kupfer (Rosettenkupfer) wird in kleine Stücke zerbrochen oder geschmolzen und in Wasser gegossen, wodurch man es in vertheiltem Zustande als Granalien erhält. Die Zinkblöcke zerschlägt man. Die Tiegel sind $1\frac{1}{4}$ Fufs hoch; man schmilzt in jedem Tiegel 31 Pfund Messing. Auf 73 Pfund Kupfer nimmt man 32 Pfund Zink; altes Messing und Abfälle werden, so viel man davon erhalten kann, mit eingeschmolzen, und man nimmt dann weniger an Kupfer und Zink. Der Abfall wird zuerst in den Tiegel hineingelegt und wenn er heruntergeschmolzen, wird ein Theil des Kupfers, dann alles Zink mit einem andern Antheil Kupfer, darauf Kohlenpulver, um die Oxydation zu verhüten, und zuletzt das übrige Kupfer in den Tiegel hineingeschüttet. Feilspäne, Drehspäne, Schlagloth, altes Messing werden besonders zusammengeschmolzen und an die Gelbgiefser als Stückmessing verkauft.

Die obere Oeffnung des Messingofens *A* liegt in der Ebene der Hüttensohle *s s*. Zum Ofen selbst werden feuerbeständige Steine *e e*, zu den Fundamenten und Füllungsmauern Bruchsteine genommen. Sieben Tiegel *i* stehen auf den Gurtbögen *c*, und auf dem Schlufsstein steht gleichfalls ein Tiegel. Durch die Oeffnung *y* werden Steinkohlen auf den Rost *o* geworfen; in dem Raum *m*, dessen Ausgang verschliefsbar ist, sammelt sich an, was





durch den Rost fällt, durch die Oeffnung *p* tritt die Luft unter den Rost, die Flamme schlägt durch die Zwischenräume der Gurtbögen, umspült die Tiegel, und die heifsen Gasarten entweichen durch die Oeffnung *b*; durch den Schieber *r* kann man den Zug reguliren und ganz aufheben. Will man die Tiegel herausnehmen, so schiebt man den Schieber *r* ganz zu, nimmt die Platte *b* weg, fafst mit einer grofsen Tiegelzange den Tiegel, welcher das Material zum Stückmessing enthält, und giefst das Messing in eine in mehrere Fächer zertheilte Form. Nach dem Erkalten kann man es leicht in die den Fächern entsprechenden Stücke zerschlagen, in welcher Form es bequem von den Gelbgiefsern zum Giefsen verwandt werden kann. Um Tafelmessing zu verfertigen, legt man oberhalb der Tiegel noch zwei leere in den Ofen, welche man, wenn das Schmelzen vollendet ist, zuerst herausnimmt, aufrecht stellt und rund mit Kohlen umgiebt; in jeden derselben giefst man das Messing von 4 Tiegeln, und giefst alsdann das, was in einem Tiegel enthalten ist, zwischen zwei Granitplatten, deren glatte und ebene Flächen mit Lehm dünn überzogen und durch glühende Kohlen gehörig erwärmt sind, und die durch eiserne Schienen, welche man an der hintern Seite

und an den beiden langen Seiten zwischen die Steine legt, um die Dicke der Tafel von einander entfernt werden. Die Tafeln, welche man so erhält, sind $2\frac{1}{2}$ Fufs lang, 2 Fufs breit und $\frac{1}{2}$ Zoll dick und wiegen ungefähr 120 Pfund.

Verarbeitung des Messings.

676. Die Messingtafel wird mit der Scheere zerschnitten und unter Walzwerken zu Blechen ausgewalzt; ein Theil der Bleche wird zu Kesseln und andern Geräthschaften auf der Hütte verarbeitet. Die Verfertigung des Messingdrahts geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Eisendrahts, indem die aus dem Tafelmessing ausgeschnittenen Stücke ausgewalzt, durch das Schneidewerk zerschnitten und auf dem Drahtzuge gezogen werden. Das Blech, so wie der Draht, müssen mehrere Male geglüht werden. Zuletzt wird die Oxydhaut, womit die Oberfläche überzogen ist, durch verdünnte Schwefelsäure weggenommen; doch kommt auch sowohl Draht als Blech ungebeizt im Handel vor. Das Messingblech wird unter dem Hammer, indem man mehrere Blätter und zuletzt bis zu 80 Blätter über einander legt, wie das Zinn zu Stanniol, zu sehr dünnen Blättchen, zum Knitter- oder Rauschgold ausgeschlagen. Neuerlich findet diese Verarbeitung gewöhnlich unter Walzen Statt. Die Gelbgiefser schmelzen altes Messing und Abfall mit reinem Messing im Tiegel ein und giefsen es in Sand- oder Lehmformen. Beim Eisen ist vollständig angeführt worden, was hier über das Giefsen erwähnt werden darf.

Darstellung des Tombacks.

677. Tomback wird auf ähnliche Weise wie Messing dargestellt und verarbeitet; es ist so dehnbar, dafs es sich zu Blättchen von $\frac{1}{52900}$ Zoll Dicke, welche unter dem Namen unächtes Blattgold bekannt sind, ausschlagen läfst. Man verfährt dabei auf ähnliche Weise, wie bei dem Ausschlagen des Goldes.

Löthen des Messings.

678. Zum Löthen des Messings mufs man natürlich eine Metalllegirung nehmen, welche leichtflüssiger als Messing ist. Man legt sie zwischen die Theile, welche man verbinden will, die aber, damit die Legirung sich

damit verbindet, eine metallische Oberfläche haben müssen; deſswegen bedeckt man die Löthstelle bei einem leichtschmelzbaren Loth mit Kolophonium, welches das Oxyd reducirt, bei einem schwerschmelzbaren mit Glaspulver oder Borax, welches das Oxyd auflöst; beide schützen auſserdem vor Oxydation durch die Luft. Das Schnellloth besteht gewöhnlich aus gleichen Theilen Zinn und Blei; es schmilzt bei 189°. Als Hartloth wendet man das Messingschlagloth an, welches aus 2 Theilen Messing und 1 Theil Zink besteht. Muſs die Löthstelle noch weiter mit dem Metall zugleich bearbeitet werden, so nimmt man eine Legirung von 6 Theilen Messing, 5 Theilen Silber und 2 Theilen Zink. — Kleine Gegenstände kann man über der Spirituslampe oder mit dem Löthrohre hinreichend stark erhitzen, gröſsere muſs man zwischen glühende Kohlen legen; ist keins von diesen Mitteln, wegen der Gröſse des Gegenstandes, ausführbar, so wendet man einen erhitzten Löthkolben an, womit man die Löthstellen berührt. Ein Rohr verfertigt man z. B. aus Messingblech, indem man ein Stück Messing von der gehörigen Länge ausschneidet und zu einem Rohr so zusammenbiegt, daſs die Ränder einander berühren; man umwindet es, damit es beim Erhitzen zusammenhält, mit Eisendraht, und legt auf die Fuge, und zwar am besten inwendig, ein Gemenge von gleichen Theilen Borax und Schlagloth. Zuerst erhitzt man es, bis der Borax sein Krystallwasser verloren hat, und darauf bis zum Schmelzen der Legirung; das Rohr wird dann über einem stählernen Cylinder inwendig glatt gehämmert, und über demselben durch ein Loch gezogen, wodurch es inwendig und auſserhalb glatt wird. Ein Rohr, welches einen starken Druck auszuhalten hat, erhält man, wenn man mehrere Röhren so über einander steckt, daſs keine Löthstelle mit einer andern an derselben Stelle des Rohrs befindlich ist, und sie zusammen über einem stählernen Cylinder (Dorn) auszieht; sie bilden alsdann ein Rohr, indem sie fest zusammenhaften. Da messin-

Schnellloth.

Hartloth.

gene Röhren wegen der geringen Verwandtschaft des Zinks zum Schwefel von diesem nicht angegriffen werden, während er Kupfer sogleich angreift, so verfertigt man auf den Hütten im grofsen Maafsstabe besonders als Sieseröhren für Locomotiven messingene Röhren.

Kupfer und Zinn.

679. Kupfer und Zinn verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen: 1 Theil Kupfer und 3 Theile Zinn geben, zusammengeschmolzen, beim Erkalten eine krystallinische Legirung; 4 bis 5 Theile Kupfer mit 1 Theil Zinn geben eine spröde und so feste Legirung, dafs sie schwer zu feilen ist. Zum Spiegelmetall nimmt man 2 Theile Kupfer, 1 Theil Zinn und etwas Arsenik. Vermehrt man die Kupfermenge, so erhält man erst, wenn sie bis zu 90 p. C. steigt, dehnbare Legirungen.

Das Kanonenmetall.

680. Zu den Kanonen mufs man Metalllegirungen anwenden, welche den höchsten Grad der Härte und Zähigkeit besitzen, den man nur erreichen kann; durch Erfahrung hat man gefunden, dafs man diesen am vollkommensten erreicht, wenn man auf 90 Th. Kupfer 10 Th. Zinn nimmt. Erhitzt man diese Legirung allmählig, so kann man eine Verbindung, welche 21 bis 23 p. C. Zinn enthält, daraus ausschmelzen; häufig findet man, dafs im Kanon selbst oder im verlornen Kopf sich diese Legirung ausgesondert hat. Giefst man das Kanonenmetall in eiserne Formen oder rührt es um, so wird, da das Erstarren sogleich anfängt, ein Theil des Metalls aus der Masse herausgeprefst; sehr wahrscheinlich ist das Kanonenmetall ein inniges Gemenge von Kupfer mit der harten Legirung, welche in der Kupfermasse gleichmäfsig vertheilt ist. Viele Flüssigkeiten, besonders flüssige Gemenge, kann man tief unter ihrem Schmelzpunkte erkalten, ohne dafs sie fest werden; eine kleine Erschütterung, ein fremder Körper, welchen man hineinwirft, bewirkt dagegen das Erstarren früher, und so kann auch das Kanonenmetall tief unter den Schmelzpunkt des Kupfers erkaltet werden, ehe das Kupfer fest wird, und wenn es fest wird, so erstarrt sogleich so viel davon, dafs die

flüssige Legirung, indem sie allenthalben vom Kupfer umgeben ist, nicht mehr ausgeprefst werden oder sich an einzelnen Stellen ansammeln kann. Durch Behandlung des Kanonenmetalls mit Säure kann man leicht erkennen, dafs es ein Gemenge aus zwei verschiedenen Substanzen ist. Es verhält sich also das Kanonenmetall wie die Oberfläche der Schleifscheibe, in welcher Diamantsplitter in Kupfer eingeschlagen sind; so wie diese dem harten Edelstein widersteht, so widersteht der innere Theil (die Seele) des Kanons der harten Kugel, indem zugleich das Kupfer durch seine Zähigkeit dem plötzlichen Druck bei der Entzündung des Schiefspulvers Widerstand leistet. Das Kanonenmetall wird rasch in einem Flammenofen geschmolzen, damit es sich nicht oxydirt, und dann auf ähnliche Weise wie das Eisen in die Kanonenform geleitet (s. oben §. 458.).

Die Bronze. 681. Die Bronze der Alten bestand nur aus Kupfer und Zinn in verschiedenen Verhältnissen; jetzt setzt man auch noch Zink hinzu. Die Verhältnisse werden durch die Anwendung, welche man davon machen will, bestimmt. Zu Statuen mufs die Legirung dünnflüssig sein, um vollständig die Form auszufüllen, und noch so weich, dafs sie sich feilen und ciseliren läfst, aber doch auch so hart und fest, dafs sie durch unvermeidliche Unfälle nicht beschädigt wird. Mit der Zeit mufs sich auf der Oberfläche eine dünne grüne Schicht von basisch kohlensaurem Kupferoxyd, Malachit, *Aerugo nobilis*, bilden, welche die weitere Zerstörung der Statue durch Luft und Wasser hindert. Eine Legirung von $19\frac{1}{4}$ Th. Kupfer, 2 Th. Zinn, $5\frac{1}{2}$ Th. Zink und $1\frac{1}{4}$ Th. Blei entspricht vollkommen diesen Anforderungen. Zu Gegenständen, welche vergoldet werden, kommt auch die Farbe besonders in Betracht; eine Legirung von 82 Th. Kupfer, 18 Th. Zink, 3 Th. Zinn und 1,5 Th. Blei giebt ein gutes Resultat. Kleine Mengen Bronze werden im Tiegel, gröfsere im Flammenofen geschmolzen.

Das 682. Zu den Glocken nimmt man so viel Zinn,

dafs sie beim Läuten nicht springen; wenn sie 22 p. C. Zinn enthalten, so haben sie die gehörige Festigkeit. Diese Legirung ist hart, spröde, dicht und klingend, und, geschmolzen, sehr dünnflüssig; sie wird im Flammenofen geschmolzen und in Formen, welche wie die des Kessels (s. oben §. 459.) angefertigt werden, gegossen. Diese Legirung hat das Eigenthümliche, dafs sie, wenn man sie erhitzt und schneller kaltet, sich hämmern, und z. B. zu Becken, *Gong-Gongs* der Chinesen, sich ausschlagen läfst; erhitzt man diese wieder und läfst sie langsam erkalten, so werden sie hart und spröde, und geben, angeschlagen, einen viel stärkeren Ton als eine gleich grofse Glocke.

Glockengut.

683. Auf der Verwandtschaft des Zinns zum Kupfer beruht das Verzinnen der kupfernen Geschirre. Die Oberfläche des Kupfers reinigt man mit einer verdünnten Säure und erhitzt das Geschirr dann, bis Zinn darin schmilzt. Um jede Spur von oxydirtem Kupfer wegzunehmen, bestäubt man die Oberfläche mit etwas Salmiak, und reibt mit einem Lappen das Zinn im Geschirr herum; es haftet sogleich auf dem Kupfer, welches dadurch gleichmäfsig mit einer dünnen Schicht Zinn überzogen wird.

Verzinnen des Kupfers.

25. Blei.

684. Das Blei erhält man rein, wenn man Bleioxyd, welches man durch Erhitzen von krystallisirtem salpetersauren Bleioxyd dargestellt hat, in einem Kohlentiegel erhitzt; das Blei, welches im Handel vorkommt, ist gewöhnlich schon sehr rein. Es hat eine bläulich-graue Farbe, ist stark metallisch-glänzend, hat ein specifisches Gewicht von 11,445, ist so weich, dafs es sich leicht biegen und schneiden läfst, und so milde, dafs man selbst auf wenig harte Körper, z. B. auf Pergament, damit schreiben kann,[1] indem es einen grauen Strich zurückläfst. Es läfst sich zu dünnen Platten ausdehnen und zu Drähten ausziehen, hat aber so wenig Festigkeit, dafs

Physikalische,

ein Draht von $\frac{1}{10}$ Zoll Durchmesser bei 29½ Pfund Belastung reifst. Bei 325° schmilzt es, bei der Rothglühhitze fängt es an sich zu verflüchtigen, bei der Weifsglühhitze kocht es. Man kann es durch langsames Abkühlen auf ähnliche Weise wie den Schwefel in Krystallen erhalten, welche zuweilen von bedeutender Gröfse bei Hüttenprocessen gebildet werden; es sind reguläre Octaëder.

chemische Eigenschaften des Blei's.

685. Erhält man Blei beim Zutritt der Luft im Schmelzen, so verbindet sich das Blei allmählig mit dem Sauerstoff derselben, indem es auf seiner Oberfläche auf eine ausgezeichnete Weise die Farben der dünnen Blättchen zeigt; die Farbe, welche zuletzt erscheint, ist das Gelb des Bleioxyds. Wird das auf diese Weise sich bildende Oxyd mit Blei gemengt, so erhält man ein graues Pulver, welches, längere Zeit erhitzt, durch Aufnahme von Sauerstoff gelb wird. Stark erhitzt, verbrennt das Blei mit weifsem Licht. Mit verdünnten Sauerstoffsäuren gekocht, zersetzt es das Wasser nicht; mit Salzsäure gekocht, wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas langsam aufgelöst, bis die Flüssigkeit mit Chlorblei gesättigt ist. Kommt das Blei mit Säuren und feuchter Luft oder mit Wasser und Luft in Berührung, so oxydirt es sich rasch, indem es Sauerstoff aus der Luft aufnimmt. Auch die Kohlensäure der Luft bewirkt diese Oxydation; ja sogar das Wasser, indem Bleioxydhydrat sich bildet. Die Salpetersäure wird leicht vom Blei zerlegt, indem sich salpetersaures Bleioxyd bildet.

Oxydationsstufen.

Das Blei verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff: zu Suboxyd, zu Oxyd und Superoxyd. Die Zusammensetzung des Oxyds ist durch die Reduction von sehr sorgfältig dargestelltem reinem Bleioxyd vermittelst reinen Wasserstoffgases bestimmt, es enthält 7,725 p. C. Sauerstoff; die des Superoxyds durch den Gewichtsverlust, welchen es beim Glühen erleidet.

Das Suboxyd.

686. **Bleisuboxyd** erhält man, wenn man oxalsaures Bleioxyd in einem Metallbade bei einer Tempe-

ratur von ungefähr 300° so lange erhält, als sich noch Kohlensäure und Kohlenoxydgas entwickeln. Es ist dunkelschwarz, gerieben, zeigt es keinen Metallglanz, Quecksilber entzieht ihm keine Spur von Blei und eine Rohrzuckerauflösung keine Spur von Bleioxyd; es ist also kein Gemenge des Metalls mit dem Oxyde und enthält kein mechanisch beigemengtes Bleioxyd, ist daher eine bestimmte Verbindung, $\dot{P}b$; mit Säuren und Alkalien zerlegt es sich in Bleioxyd, welches sich damit verbindet, und in metallisches Blei; mit etwas Wasser gemengt, zieht es aus der Luft rasch Sauerstoff an und bildet damit ein weifses Pulver, Bleioxydhydrat, bis zur schwachen Rothglühhitze erwärmt, zersetzt es sich in Blei und Bleioxyd. Dieser Oxydationsstufe entspricht eine krystallinische Schwefelungsstufe. Der graue Ueberzug, welcher sich auf dem Blei in feuchter Luft, z. B. unter einer mit Wasser benetzten Glocke, bildet, ist wahrscheinlich dieses Suboxyd. Wasser, selbst kohlensäurehaltiges, wirkt auf diesen Ueberzug nicht ein, so dafs das Blei dadurch vor einer weiteren Oxydation geschützt wird.

Das Oxyd, $\dot{P}b$.

687. **Bleioxyd.** Man erhält es durch Erhitzen von reinem salpetersauren oder kohlensauren Bleioxyd als gelbes Pulver, welches gerieben einen Stich ins Rothe zeigt. Bei der Rothglühhitze schmilzt es. Läfst man das flüssige Bleioxyd langsam erkalten, so erhält man es in gelben krystallinischen Blättchen, und zuweilen bei Hüttenprocessen, wenn die Erkaltung sehr langsam Statt gefunden hat, in gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein Rhombenoctaëder ist. Löst man in einer sehr concentrirten Kaliauflösung so viel Bleioxyd auf, als sie aufnimmt, so sondert sich dasselbe beim Erkalten in grofsen gelben Blättern aus, welche ganz die Eigenschaften des geschmolzenen Bleioxyds, der krystallinischen Glätte nämlich, haben. Aus einer verdünnten Auflösung erhält man das Bleioxyd in weifsen durchsichtigen Krystallen. Dieselben Krystalle

Krystallform.

erhält man auch, wenn man essigsaures Bleioxyd, besonders das basische Salz, mit einem Ueberschuſs von Ammoniak versetzt und die Auflösung eine Zeit lang stehen läſst, oder eine Auflösung von Bleioxyd in Kali an der Luft Kohlensäure anziehen läſst. Die Form dieser Krystalle ist dieselbe, wie die des Bleioxyds, welches man bei Hüttenprocessen erhält. Aus der heiſsen concentrirten Kaliauflösung sondern sich mit den gelben Krystallen rothe ab. Man kann dieses rothe Bleioxyd in gröſserer Menge erhalten, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine concentrirte Auflösung eines Bleisalzes hinzusetzt und die breiige Masse eine Zeit lang im Kochen erhält. Das schwere rothe Pulver kann man leicht durch Schlämmen rein erhalten; erhitzt giebt es kein Wasser ab. Es löst sich leicht und vollständig in verdünnter Essigsäure ohne Gasentwickelung auf; es ist demnach reines Bleioxyd. Das rothe und das gelbe Bleioxyd sind bei der Rothglühhitze roth; erkaltet werden beide gelb. Bei dem rothen Bleioxyd tritt demnach der merkwürdige Umstand ein, daſs die Lage der Theile, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei der gewöhnlichen Temperatur durch besondere Umstände hervorgebracht werden kann und sich erhält. Dieser Umstand erklärt zugleich, weswegen auch die käufliche Glätte häufig roth aussieht, obgleich sie keine Spur von Mennige und häufig kein Kupfer enthält, welchem man diese Färbung zuzuschreiben versucht hat.

Rothes Bleioxyd.

Bleiglätte. Die Bleiglätte ist unreines Bleioxyd, dem manchmal nur ein wenig Kupferoxyd beigemengt ist, welches man durch Digeriren mit kohlensaurem Ammoniak ausziehen kann. Man gewinnt sie, wie späterhin angeführt werden wird, bei der Scheidung des Silbers vom Blei (*Lithargyrum*, von λίϑος und ἄργυρος). Die erstarrt geschmolzene Glätte zerfällt beim weitern Erkalten zu einem krystallinischen Pulver, welches unstreitig, wie beim zweifach-chromsauren Kali, von der ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen beim

Lithargyrum.

Erkalten herrührt. Beim Schmelzen löst sie Sauerstoff auf, wie das Silber, welchen sie beim Erstarren wieder luftförmig abgiebt. Bleioxyd (Massikot) stellt man auch durch Oxydation des Blei's in einem Flammenofen dar, indem man von der Oberfläche des Blei's das Oxyd, so wie es sich bildet, wegnimmt. Es hat ein specifisches Gewicht von 8,0; der Luft ausgesetzt, verbindet es sich mit der Kohlensäure derselben, so daſs es nach einiger Zeit mit Säuren aufbraust. Mit Kieselsäure verbindet sich das Bleioxyd leicht, wenn es damit geschmolzen wird; man darf es deswegen nicht in kieselsäurehaltigen Tiegeln schmelzen.

Massikot.

Eigenschaften des Bleioxyds.

Das Bleioxyd löst sich nur in ungefähr 12000 Theilen destillirten Wassers auf, welches dadurch alkalisch reagirt. Enthält das Wasser Salze, wie das gewöhnliche Brunnenwasser, so verhindern diese die Auflösung. Läſst man Wasser in bleiernen Gefäſsen stehen, so oxydirt sich das Blei auf Kosten der Luft, welche im Wasser enthalten ist. Bleioxyd löst sich in wässerigem Kali oder Natron auf; durch Abdampfen der Auflösungen erhält man keine Krystalle einer Kali- oder Natronverbindung. Eine Verbindung von Kalkerde mit Bleioxyd erhält man in Nadeln, wenn man Kalk mit Bleioxyd kocht und die Auflösung beim Ausschluſs der Luft verdampfen läſst. Die Auflösung färbt Nägel, Wolle und Horn schwarz, und wird deswegen zum Schwarzfärben der Haare und des Horns, insbesondere zur Darstellung des künstlichen Schildpatts, angewandt.

Bleisuperoxyd, $\dot{\dot{P}}b$.

688. **Bleisuperoxyd, braunes Bleioxyd,** erhält man am leichtesten, wenn man Mennige mit verdünnter Salpetersäure kocht. Es bildet sich gleichfalls, wenn man Chlor auf Bleioxyd einwirken läſst; die Hälfte des Bleioxyds giebt seinen Sauerstoff an die andere Hälfte ab, und das Blei verbindet sich mit dem Chlor zu Chlorblei, welches durch Kochen mit Wasser ausgezogen wird. Setzt man zu einer Chlorkalklösung eine kleine Quantität eines Bleisalzes, so erhält man zuerst einen gelblich-

Eigenschaften. — Es bildet mit Kali und Natron Salze.

braunen Niederschlag, Mennige, welcher nach einiger Zeit in Berührung mit der Flüssigkeit sich in Bleisuperoxyd umändert; sehr leicht erhält man das Superoxyd, wenn man eine kochende Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer Lösung von unterchlorichtsaurem Natron so lange versetzt, als noch ein Niederschlag Statt findet. Das beigemengte Chlorblei zieht man mit kochendem Wasser aus. Das Superoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver; geglüht giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab, indem das gelbe Oxyd zurückbleibt; mit Salzsäure übergossen, giebt es Chlorblei und Chlor, mit Schwefelsäure erhitzt, Sauerstoff und schwefelsaures Bleioxyd, mit schweflichter Säure schwefelsaures Bleioxyd und mit wässerigem Ammoniak salpetersaures Bleioxyd und Wasser. Gegen starke Basen verhält sich das Bleisuperoxyd als eine Säure. Mit Kali und Natron erhält man es verbunden, wenn man die Hydrate dieser Basen mit sehr wenig Wasser versetzt und mit dem Bleisuperoxyd kocht; es verschwindet nach einiger Zeit, indem es sich mit den Basen vereinigt. Das Kalisalz kann man, wenn die erhaltene Masse in wenig Wasser gelöst und die Lösung langsam verdampft wird, in schönen durchsichtigen Krystallen, $\dot{K}\ddot{Pb}+3\dot{H}$, erhalten. In alkalischem Wasser löst es sich unzersetzt auf, durch reines Wasser werden beide Salze zersetzt, indem sich Bleioxydhydrat ausscheidet.

Mennige besteht aus Bleioxyd und

689. Mennige. Mennige wird, mit Salpetersäure übergossen, in Bleisuperoxyd und in Bleioxyd, welches sich mit der Salpetersäure verbindet, zersetzt. Krystallisirte Mennige, welche sich in einem Mennigeofen zufällig gebildet hatte, enthielt auf 3 Atome Bleioxyd, $3\dot{Pb}$, 1 Atom Superoxyd, $\ddot{Pb}$. Mennige, auf welche man so lange Luft hatte einwirken lassen, als noch Sauerstoff aufgenommen wurde, und aus welcher mit einer Kaliauflösung das beigemengte Bleioxyd und kohlensaure Bleioxyd ausgezogen waren, gab auf 2 Atome Bleioxyd, $2\dot{Pb}$, 1 Atom Bleisuperoxyd, $\ddot{Pb}$. Mit essigsaurem Bleioxyd, welches freies

Oxyd auflöst, gekocht, wird die Mennige nicht verändert. Aus diesen Zersetzungen folgt, dafs sie aus Bleisuperoxyd und Bleioxyd, in verschiedenen Verhältnissen verbunden, besteht; versetzt man eine Lösung von Bleioxyd in Kali mit einer Lösung von Bleisuperoxyd-Kali, so scheidet sich eine gelbe Verbindung aus, welche, getrocknet, Wasser abgiebt und sich in Mennige umändert, woraus gleichfalls folgt, dafs die Mennige eine Verbindung beider Oxyde ist. Erhitzt giebt Mennige Sauerstoffab, und Bleioxyd bleibt zurück. Mit Säuren verbindet sie sich nicht, mit stärkeren Säuren giebt sie Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Schüttelt man Mennige mit concentrirter Essigsäure, filtrirt und bewahrt die Flüssigkeit in einem verschlossenen Gefäfs auf, so scheidet sich nach einiger Zeit braunes Bleioxyd aus, welches unterm Mikroskop keine Spur einer Krystallform zeigt.

Bleisuperoxyd.

Die reinste und schönste Mennige gewinnt man aus kohlensaurem Bleioxyd, die gewöhnliche aus Bleioxyd, welches man in einem Flammenofen bei einer so niedrigen Temperatur darstellt, dafs das Bleioxyd weder schmilzt, noch zusammenbackt. Das Bleioxyd wird geschlämmt, um es vom metallischen Blei zu trennen, gemahlen und wieder geschlämmt. Das lockere Pulver wird in einem Flammenofen gelinde erhitzt, so dafs die Temperatur nicht bis zum Schmelzen des Oxyds steigt; den Ofen verschliefst man darauf und läfst ihn erkalten. Gewöhnlich pflegt man die Mennige zu mahlen und noch einmal zu erhitzen, wobei noch Sauerstoff aufgenommen wird. Da die Bildung von Mennige nur bei einer bestimmten Temperatur, bei ungefähr 300°, Statt findet, so mufs das Oxyd so fein als möglich vertheilt sein. Geschmolzenes Bleioxyd, Glätte, kann man nur schwierig in Mennige umändern, da die Bildung von Mennige nur da, wo Sauerstoff und Bleioxyd mit einander in unmittelbare Berührung kommen, oder durch Cementation Statt findet; je feiner daher das Pulver ist, wie dieses mit dem Bleioxyd und dem kohlensauren Bleioxyd der Fall ist, und je länger

Sie wird durch Erhitzen von Bleioxyd dargestellt.

man Sauerstoff und Bleioxyd bei der nöthigen Temperatur mit einander in Berührung lassen kann, desto schöner ist die Mennige. Sie enthält gewöhnlich etwas kohlensaures Bleioxyd. Versetzt man eine Auflösung von Bleioxyd in Kali mit unterchlorichtsaurem Kali, so scheidet sich ein röthlich gelbes lockeres Pulver aus, welches, wie Mennige, mit Salpetersäure sich in Oxyd und Superoxyd zerlegt.

Die Bleioxydsalze.

690. Das Bleioxyd hat eine sehr grofse Verwandtschaft zu den Säuren und ist in dieser Hinsicht, so wie, was die Eigenschaften seiner Salze anbetrifft, neben Baryt- und Strontianerde zu stellen. Die neutralen Bleisalze sind weifs, wenn die Säure nicht gefärbt ist; die löslichen Salze haben einen süfsen, zusammenziehenden Geschmack. Das schwefelsaure Bleioxyd ist sehr schwer löslich in Wasser; das kohlensaure und das oxalsaure sind unlöslich in Wasser. Durch Kali und Natron werden sie zersetzt; Bleioxydhydrat scheidet sich aus, welches sich in einem Ueberschufs von Kali oder Natron wieder auflöst. Schwefelwasserstoff bildet mit dem Bleioxyd Schwefelblei und Wasser, indem die Säure frei wird. Bei grofser Verdünnung sieht das Schwefelblei braun aus, sonst schwarz. Durch Zinn und Zink wird das Blei metallisch ausgeschieden.

Bleioxydhydrat.

691. **Bleioxydhydrat**, $\dot{P}b^{3}\dot{\dot{H}}$, erhält man, wenn man essigsaures Bleioxyd in einen grofsen Ueberschufs von Ammoniak tröpfelt, als weifses krystallinisches Pulver, oder als weifsen Niederschlag, wenn man zu einem löslichen Bleisalze so viel Kali hinzusetzt, dafs sich etwas Bleioxyd darin auflöst. Wird dieser Niederschlag an der Luft getrocknet, so giebt er, wenn er nachher in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht, stärker erhitzt giebt er sein Wasser ab, wird dabei roth und beim Erkalten gelb, verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd. Dafs Bleioxyd aus einer Auflösung in Kali sich

in Krystallen und wasserfrei ausscheidet, ist schon angeführt worden. Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystallisiren kann, mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, dafs es nicht krystallisiren kann. Die chemische Verwandtschaft also zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben. Diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind; für den Anhydrit mufs man nur noch die Umstände aufsuchen, unter welchen bei einer niedrigen Temperatur die Krystallisation der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde Statt finden kann.

Schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{S}$.

692. Schwefelsaures Bleioxyd. Wenn man Schwefelsäure oder ein lösliches schwefelsaures Salz zu einem löslichen Bleisalze hinzusetzt, so fällt schwefelsaures Bleioxyd als weifses, dichtes Pulver nieder, in welchem man unter dem Mikroskop ausgebildete Krystalle erkennen kann. Man erhält es in der Färberei, indem man Alaun mit Bleizucker zerlegt, in so grofser Menge, dafs man es nicht benutzen kann, da die Anwendung desselben nur sehr beschränkt ist; man setzt es zum Bleiweifs hinzu, und gebraucht es auch wohl statt des Bleiweifses zum Anstreichen, doch ist es dazu nicht brauchbar, da es wenig deckt und der Anstrich leicht grau wird. Mit Ammoniaksalzen, besonders wenn es mit der concentrirten Auflösung derselben digerirt wird, zersetzt es sich, indem schwefelsaures Ammoniak gebildet wird und das Bleioxyd mit der Säure des Ammoniaksalzes sich verbindet. In einer kochenden Auflösung von schwefelsaurem Ammoniak löst es sich auf, und beim Erkalten derselben sondern sich kleine, glänzende, durchsichtige Krystalle aus, $NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{P}b\dddot{S}$.

$NH^3\dot{H}\dddot{S}+\dot{P}b\dddot{S}$.

Unter Wasser und mit organischen Substanzen in Berührung, verwandelt sich das schwefelsaure Bleioxyd in Schwefelblei.

Salpetersaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}$.

693. Salpetersaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung erhält man, wenn man Bleioxyd, Glätte, in überschüssiger Salpetersäure auflöst; es ist in $7\frac{1}{2}$ Th. kalten Wassers löslich. Aus der concentrirten heifsen Auflösung krystallisirt es in schönen Krystallen, in Octaëdern mit den secundären Flächen derselben; durch Umkrystallisiren erhält man es leicht rein. Erhitzt wird es zersetzt, Sauerstoffgas und salpetrichte Salpetersäure, welche man auf diese Weise sehr rein erhält, gehen über, und Bleioxyd bleibt zurück. Kocht man eine Auflösung dieses Salzes mit ungefähr halb so viel Bleioxyd, als das Gewicht des Salzes beträgt, so erhält man beim Erkalten der Auflösung bestimmbare Krystalle von basisch salpetersaurem Bleioxyd, $\dot{P}b^2\ddot{\ddot{N}}$, welches, da es kein Wasser enthält, als ein Beispiel eines wirklichen basischen Salzes bemerkt zu werden verdient. Fällt man salpetersaures Bleioxyd mit Ammoniak, ohne dieses im Ueberschufs anzuwenden, so erhält man einen weifsen Niederschlag, $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}+2\dot{P}b\dot{H}$, welcher nur sehr wenig in Wasser löslich ist. Digerirt man diesen Niederschlag mit einem Ueberschufs von Ammoniak, so erhält man ein weifses, in Wasser fast ganz unlösliches Pulver, $\dot{P}b^6\ddot{\ddot{N}}+2\dot{H}$. Erhitzt man ein Gemenge von salpetersaurem Bleioxyd, Bleiweifs und Wasser gelinde, so entwickelt sich Kohlensäure, und wenn man die heifse Flüssigkeit filtrirt, so sondert sich beim Erkalten basisch salpetersaures Bleioxyd mit Wasser, $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}+\dot{P}b\dot{H}$, krystallinisch aus. Selbst bei grofsem Ueberschufs von kohlensaurem Bleioxyd bildet sich nur diese Verbindung; zwischen 160°—190° giebt sie erst ihr Krystallisationswasser ab, bei 200° zersetzt sie sich.

$\dot{P}b^2\ddot{\ddot{N}}$.

$\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}+2\dot{P}b\dot{H}$.

$\dot{P}b^6\ddot{\ddot{N}}+2\dot{H}$.

$\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}+\dot{P}b\dot{H}$.

Phosphorsaures,

694. Phosphorsaures Bleioxyd. Mit Phosphorsäure kann man aus einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd das Bleioxyd als phosphorsaures Bleioxyd vollständig ausfällen, da dieses in Essigsäure unlöslich ist; bei einer erhöhten Temperatur schmilzt es. *Grün-*

bleierz, welches in der Natur vorkommt, ist basisch phosphorsaures Bleioxyd, mit Chlorblei verbunden, $Pb\,Gl + 3\dot{P}b^3\ddot{\ddot{P}}$. Aehnlich zusammengesetzt ist das arseniksaure Bleioxyd, $Pb\,Gl + 3\dot{P}b^3\ddot{\ddot{A}}s$, und der Apatit, $Ca\,Gl + 3\dot{C}a^3\ddot{\ddot{P}}$. Diese drei Mineralien haben dieselbe Krystallform. Löst man phosphorsaures Bleioxyd in Salpetersäure auf, und dampft die Auflösung bis zur Krystallisation ab, so erhält man eine krystallisirte Verbindung, welche ein Doppelsalz mit zwei Säuren ist, $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}b^2\ddot{\ddot{P}}$; durch Wasser wird es zersetzt.

Oxalsaures Bleioxyd.

695. Oxalsaures Bleioxyd erhält man, wenn man Oxalsäure zu essigsaurem Bleioxyd hinzusetzt, als unlösliches Pulver, von welchem man sich unter dem Mikroskop überzeugen kann, dafs es aus einzelnen Krystallen besteht. Löst man es in heifser Salpetersäure auf, so sondern sich beim Erkalten der Auflösung farblose Krystalle aus, $\dot{P}b\ddot{\ddot{N}} + \dot{P}b\ddot{G} + 2\dot{H}$.

Essigsaures Bleioxyd, Bleizucker, $\dot{P}b\bar{A} + 3\dot{H}$.

696. Essigsaures Bleioxyd. Das käufliche essigsaure Bleioxyd, der Bleizucker, ist schon ziemlich rein; durch Umkrystallisiren kann man es ganz rein erhalten. Es reagirt neutral; der Luft ausgesetzt, wird es etwas durch die Kohlensäure derselben zerlegt, und die freie Essigsäure bewirkt eine saure Reaction. Es schmeckt intensiv süfs; in $\frac{7}{10}$ Theilen kalten Wassers ist es löslich. Läfst man einige Pfunde einer warmen concentrirten Auflösung langsam erkalten, so erhält man es in grofsen Krystallen, $\dot{P}b\,C^4H^6O^3 + 3\dot{H}$, welche durchsichtig und farblos sind; an einen warmen Ort gestellt, oder unter der Glocke der Luftpumpe verlieren sie 14,2 p. C. Wasser und etwas Säure. Löst man den Rückstand in kochendem wasserfreien Alkohol auf, so erhält man beim Erkalten desselben krystallinische Blättchen, $\dot{P}b\,C^4H^6O^3$. Erhitzt, schmilzt der Bleizucker in seinem Krystallisationswasser; setzt man das Erhitzen fort, so giebt er 14,2 p. C. Wasser ab, und das wasserfreie Salz, $\dot{P}b\,C^4H^6O^3$, bleibt

$\dot{P}b\bar{A}$.

fest zurück, dieses schmilzt bei einer erhöhten Temperatur, bei 192° erstarrt es zu einer grob krystallinischen Masse und, stärker erhitzt, zersetzt es sich, indem unter Kochen Essiggeist und Kohlensäure sich entwickeln, bis der Rückstand, $3\dot{Pb}+2.C^4H^6O^3$, erstarrt. Er löst sich leicht in Wasser auf; nur eine geringe Menge kohlensauren Bleioxyds bleibt ungelöst zurück. Dampft man die Auflösung des Rückstandes unter der Luftpumpe ab, so erhält man blättrige Krystalle, $3\dot{Pb}+2.C^4H^6O^3+\dot{H}$; bis 100° erhitzt, entweicht das Krystallisationswasser. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man in neutralem essigsauren Bleioxyd halb so viel Bleioxyd auflöst, als es enthält. Sie ist in weniger als einer gleichen Menge Wasser und in Alkohol löslich; aus einer heifsen Auflösung in reinem Alkohol erhält man sie wasserfrei krystallisirt. Löst man in essigsaurem Bleioxyd doppelt so viel Bleioxyd auf, als es enthält, so erhält man durch Abdampfen unter der Glocke der Luftpumpe, oder durch Fällung mit Alkohol, eine weifse krystallinische Verbindung, $3\dot{Pb}+C^4H^6O^3+\dot{H}$, welche in $5\frac{1}{2}$ Theilen kochenden Wassers löslich ist, und beim Erkalten der Auflösung sich wieder ausscheidet. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man essigsaures Bleioxyd mit so viel Ammoniak versetzt, dafs zwei Drittel des Salzes zerlegt werden, und die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen läfst, wobei es sich krystallinisch aussondert. Schüttelt man die Auflösung dieser Verbindung mit einem Ueberschufs von Bleioxyd, so bildet sich ein in Wasser sehr wenig lösliches Salz, $6\dot{Pb}+C^4H^6O^3$, so dafs in der Flüssigkeit nur wenig Bleioxyd zurückbleibt.

$\dot{Pb}^3\bar{A}^2$. — $\dot{Pb}^3\bar{A}^2+\dot{H}$. — $\dot{Pb}^3\bar{A}+\dot{H}$. — $\dot{Pb}^6\bar{A}$.

Bleiessig. *Liquor Plumbi hydrico-acetici.*

Den officinellen Bleiessig bereitet man durch Digeriren von 3 Th. Bleizucker und 1 Th. geglühter und fein geriebener Glätte in 10 Th. Wasser. Das in der filtrirten Flüssigkeit enthaltene Bleisalz ist sehr nahe zwei Drittel essigsaures Bleioxyd, $3\dot{Pb}+2C^4H^6O^3+\dot{H}$.

Darstellung des

697. In Fabriken wird der Bleizucker aus Essigsäure, welche aus Alkohol so concentrirt als möglich er-

zeugt wird (Bd. I., 2. s. Essigs.), oder aus gereinigtem Holzessig und Bleiglätte dargestellt. Die verdünnte Essigsäure (den Essig) erhitzt man in einer Destillirblase und leitet die Dämpfe in ein Gefäfs, auf dessen Boden man Bleiglätte geschüttet hat. Das Gefäfs ist verschlossen und mit einem Ableitungsrohr versehen und wird nicht abgekühlt, so dafs fast nur die übergegangene Essigsäure, die sich mit dem Bleioxyd verbindet, zurückbleibt und damit eine sehr concentrirte Auflösung bildet; denn durch die Condensation der Essigsäure und durch die Bildung der chemischen Verbindung wird das Gefäfs bei einer so hohen Temperatur erhalten, dafs die zugleich mit der Essigsäure übergehenden Wasserdämpfe durch das Ableitungsrohr entweichen. Gewöhnlich ist bei dem gebildeten essigsauren Bleioxyd zu wenig Wasser vorhanden, so dafs es, um gute Krystalle zu erhalten, noch mit Wasser versetzt und darin gelöst werden mufs. Aus 1 Th. Glätte erhält man ungefähr $1\frac{1}{2}$ Th. Bleizucker. Der Bleizucker wird hauptsächlich zur Darstellung von essigsaurer Thonerde in der Färberei verwandt.

Bleizuckers in Fabriken.

698. Kohlensaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung, $\dot{Pb}\ddot{C}$, kommt in schönen durchsichtigen, farblosen Krystallen in der Natur vor; von den Mineralogen wird sie *Weifsbleierz* genannt; ihr specifisches Gewicht beträgt 6,465. Man erhält sie gleichfalls, wenn man ein Bleisalz mit saurem kohlensauren Natron oder Kali fällt, oder wenn man in eine Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd Kohlensäure leitet. Unter dem Mikroskop überzeugt man sich, dafs sie aus kleinen durchsichtigen Krystallen besteht. Sie ist in reinem und in kohlensaurem Wasser unlöslich und enthält kein Krystallisationswasser. Fällt man dagegen basisch essigsaures Bleioxyd durch Kohlensäure oder setzt man zu einer Auflösung von kohlensaurem Kali essigsaures Bleioxyd, so erhält man gleichfalls einen weifsen Niederschlag, der keine Spur von Krystallisation zeigt. Er besteht aus kohlensaurem Bleioxyd mit Bleioxydhydrat, $2\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{H}$.

Kohlensaures Bleioxyd, Weifsbleierz. $\dot{Pb}\ddot{C}$.

Bei der Fällung durch kohlensaure Salze bildet sich eine zweifach kohlensaure Verbindung des Alkali.

Darstellung des Bleiweifses in Fabriken.

699. Die Darstellung des Bleiweifses im Grofsen beruht auf dem Verhalten der Essigsäure zum Blei und der Kohlensäure zu den essigsauren Bleisalzen. Alle essigsauren Bleioxydverbindungen werden durch Kohlensäure zerlegt, auch die neutrale bis zu einem bestimmten Punkte. Giefst man in ein bleiernes Gefäfs mit ebenem Boden etwas Essig, so ist die Flüssigkeit am andern Tage verschwunden und der Boden mit Krystallen von neutralem essigsauren Bleioxyd bedeckt, welches, wenn man es mit etwas Wasser befeuchtet, sich sehr bald in das leicht lösliche basische Salz umändert; das Blei oxydirt sich dabei auf Kosten der Luft. Füllt man ein ähnliches Gefäfs, wie man zur Essigbereitung anwendet, mit Blei, welches eine grofse Oberfläche darbietet. und das man sich leicht darstellen kann, wenn man flüssiges Blei durch ein Sieb in kaltes Wasser giefst, und läfst auf dieselbe Weise, wie bei der Essigbereitung den Alkohol auf die Hobelspäne, Essig auf das Blei fliefsen, während atmosphärische Luft durch das mit Essig benetzte Blei strömt, so findet eine rasche Oxydation des Blei's unter bedeutender Temperaturentwickelung Statt, und man erhält basisch essigsaures Bleioxyd. Dieses essigsaure Bleioxyd, oder das basische, in Wasser lösliche essigsaure Bleioxyd, welches man durch Auflösung von Bleioxyd in Essig erhält, fällt man mit Kohlensäure, indem man entweder atmosphärische Luft durch einen Rost, worauf brennende Kohlen liegen, vermittelst einer Archimedischen Schnecke, oder Kohlensäure, welche als Gas aus der Erde herausströmt oder aus Mineralquellen sich entwickelt, vermittelst eines Blasebalgs durch die Auflösung leitet. Nur wenig Bleioxyd bleibt in der Auflösung zurück, welche man, sobald als der Niederschlag sich abgesetzt hat, zur Darstellung von basisch essigsaurem Bleioxyd, dessen Auflösung durch Kohlensäure gefällt wird, wieder benutzt; man verliert demnach nur so viel an Essig,

durch Fällung mit Kohlensäure,

als im Niederschlag zurückbleibt, als verdampft oder auf ähnliche Weise verloren geht. Der lockere Niederschlag wird gewaschen, gemahlen, in unglasirte, poröse, thönerne Gefäfse geschüttet und an einem warmen Ort getrocknet.

durch Essig und gährenden Mist.

Der chemische Procefs, welcher bei der älteren Methode, Bleiweifs darzustellen, Statt findet, ist ganz derselbe, wie bei der eben erwähnten. Bleiplatten von 3 Pfund Gewicht und ungefähr 3 Fufs Länge und 5 Zoll Höhe, welche entweder in Formen gegossen oder aus Blechen ausgeschnitten werden, rollt man spiralförmig zusammen und stellt sie in irdene glasirte Töpfe, welche oben 6 Zoll im Durchmesser und 8 Zoll Höhe haben, auf ein Kreuz. In jeden Topf giefst man 2 Zoll hoch Essig, und bedeckt ihn mit einer runden Bleiplatte. Die Töpfe werden in einen vierkantigen, mit Brettern ausgeschlagenen Raum von ungefähr 15 Fufs Breite und $22\frac{1}{2}$ Fufs Länge gestellt. Man macht zuerst eine Unterlage von Mist, stellt die Töpfe darauf, füllt die Zwischenräume mit Mist, legt eine dünne Schicht Stroh auf die Töpfe, dann Mist und darauf wieder Töpfe; die oberste Schicht besteht wieder aus Mist. In einigen Fabriken stellt man vier, in andern sechs Schichten Töpfe über einander; auch die Gröfse der Töpfe, die Bleiplatten und die Essigmenge sind etwas verschieden. Der Raum wird mit Brettern verschlagen, so dafs der Wechsel der Luft nur allmählig Statt finden kann, wie in einem gut verschlossenen Zimmer. Der Mist kommt bald in Gährung, wobei Kohlensäure sich bildet. Während die Gährung stark vor sich geht, läfst man in einigen Fabriken von Zeit zu Zeit atmosphärische Luft einströmen durch Kanäle, welche man in den Mitschichten angebracht hat, und die man nachher wieder verstopft. Die Temperatur in der gährenden Masse beträgt ungefähr 40°, steigt aber manchmal viel höher. Der Essig verdampft allmählig, und das Blei oxydirt sich auf Kosten der Luft; so wie etwas essigsaures Bleioxyd sich bildet, wird es sogleich durch die Kohlensäure zerlegt. Die frei gewordene Essigsäure be-

wirkt die Oxydation einer tiefer liegenden Schicht Blei, und essigsaures Bleioxyd bildet sich, worauf gleich wieder die Kohlensäure zersetzend wirkt. Nach vierzehn Tagen ist der Procefs vollendet. Schwefelwasserstoff entwickelt sich nicht, denn selbst das Bleiweifs an dem Deckel ist vollkommen weifs. Von 24 Centnern Blei werden 23 Centner in Bleiweifs umgeändert; auf diese 23 Centner werden 1280 Pfund Essig von einer solchen Stärke gebraucht, dafs 128 Pfund Bleioxyd damit neutrales essigsaures Bleioxyd bilden würden. Die Menge der Essigsäure ist demnach zu geringe, als dafs sie zur Oxydation des Blei's oder Bildung der Kohlensäure des Salzes wesentlich beitragen könnte.

Schieferweifs. 700. Die Deckel der obersten Schicht sind sehr häufig vollständig in Bleiweifs umgeändert und haben die weifseste Farbe; diese, so wie überhaupt die Deckel, welche vollständig in Bleiweifs umgeändert sind, kommen im Handel in grofsen zusammenhängenden Stücken unter dem Namen Schieferweifs vor. Die Spiralen werden auf einem Rost von hölzernen Latten aus einander gebogen, und das noch anhängende Bleiweifs wird davon, so wie von dem Deckel, durch Klopfen getrennt. Zuerst wird das Bleiweifs grob gemahlen, in einem Bottich mit Wasser angerührt und geschlämmt; darauf in kleinen Mühlen, welche den Porzellanmühlen ähnlich sind, fein gemahlen, und zwar dreimal. Dieses Bleiweifs wird, wenn es mit Schwerspath, welcher gepocht, gesiebt und auf ähnlichen Mühlen gemahlen worden ist, versetzt werden soll, damit durchgemahlen, um das innigste Gemenge zu erhalten. Der Bleiweifsbrei wird in unglasirten Töpfen getrocknet.

Im Oesterreichischen stellt man Kisten, auf deren Boden man Essig und eine gährende Substanz schüttet, und in die man die Bleiplatten hineinhängt, in einen Raum, in welchen man durch erhitzte Röhren eine Temperatur von 40° erhält. In 12 Tagen ist die Bleiweifsbildung vollendet.

701. Diese Methoden hat man auf die mannigfachste Weise abgeändert. Statt basisch essigsaures hat man basisch salpetersaures Blei angewendet; man hat Bleiglätte mit 1 p. C. Bleizucker und Wasser zu einem Teig angerührt und auf diesen Kohlensäure einwirken lassen. Das Blei hat man in sehr feinem granulirten Zustande, mit Wasser benetzt, in Tonnen, die sich um ihre Axe drehen, der atmosphärischen Luft, welche frei hineintreten konnte, so lange ausgesetzt, bis es oxydirt war, und dann Kohlensäure dazu geleitet. Der gröfste Theil dieser Fabriken hat jedoch aufhören müssen zu arbeiten.

Das Bleiweifs, welches im Handel vorkommt, ist entweder basisch kohlensaures Bleioxyd, $2\dot{Pb}\ddot{C}+\dot{Pb}\dot{\dot{H}}$, oder ein Gemenge von diesem mit dem neutralen Salze, je nachdem die Kohlensäure auf eine gröfsere Menge von basischem oder neutralem essigsauren Bleioxyd eingewirkt hat.

702. Reibt man den nassen Bleiweifsbrei mit Oel, so verdrängt das Oel das Wasser, wie es auch beim Tränken von feuchtem Leder, z. B. der Stiefeln mit Oel, der Fall ist, und haftet am Bleiweifs, womit es durch Reiben aufs Innigste gemengt und als zum Anstrich fertige Farbe in den Handel gebracht wird.

Gebrauch des Bleiweifses.

Bleiweifs, mit Bleizucker innig gemengt, giebt, nachher mit Oel angerieben, eine schnell trocknende Farbe; ein solches Gemenge wird von den Bleiweifs-Fabrikanten häufig unter dem Namen Kremserweifs in den Handel gebracht. Sonst bezeichnete man mit diesem Namen das sehr weifse Bleiweifs, welches man aus dem Oesterreichischen erhielt.

Kremserweifs.

Das Bleiweifs dient als Malerfarbe dazu, Gegenstände mit einem weifsen Ueberzug zu versehen, damit die Farbe derselben nicht sichtbar wird. Je undurchsichtiger das Bleiweifs ist, um so dünner kann die Schicht sein, welche verhindert, dafs nichts mehr von den darun-

ter befindlichen Farben durchscheint, oder, wie man es im gewöhnlichen Leben nennt, um so besser deckt es. Das nach der alten Methode dargestellte Bleiweifs, bei welcher in den dünnsten Schichten die Bildung von basisch essigsaurem und basisch kohlensaurem Bleioxyd erfolgte, deckt, zum Anstrich verwandt, viel besser, als das durch Fällung mit Kohlensäure erhaltene, welches dagegen aber, weil das Bleioxyd vollständig an Kohlensäure gebunden ist, weder so leicht vom Schwefelwasserstoff zersetzt wird, noch zersetzend auf das beigemengte Oel wirken kann, und darum weniger gelb wird. Zum Bleiweifs setzt man, um es auf die Gegenstände auftragen zu können, Oel hinzu, wodurch man beim Holz den wesentlichen Vortheil gewinnt, dafs es gegen das Eindringen der Feuchtigkeit und der Einwirkung der Luft geschützt wird; nach und nach wird durch die Luft das Oel zersetzt, das Bleiweifs blättert vom Holz ab, und ein neuer Anstrich ist dann nöthig.

Schwerspath, welcher dem Bleiweifs beigemengt ist, bleibt, wenn man es in Salpetersäure auflöst, zurück; dampft man die Auflösung zur Trockne ab, und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so enthält die Auflösung, wenn Kreide in dem Bleiweifs enthalten war, salpetersaure Kalkerde.

Verbindung des Bleioxyds mit fettigen Säuren, Bleipflaster,

703. Die Verbindungen des Bleioxyds mit verschiedenen Säuren, welche in den Pflanzen vorkommen, sind für die Darstellung derselben von Wichtigkeit, und deswegen bei diesen Säuren schon erwähnt worden. Von besonderem Interesse sind die Verbindungen der Stearinsäure, Margarinsäure u. s. w. mit dem Bleioxyd; man erhält sie entweder, wenn die Fettarten mit Bleioxyd bei einer Temperatur von 125° bis 136°, unter Zusatz von etwas Wasser gekocht werden, welches in dem Verhältnifs, wie es verdampft, wieder ersetzt wird, bis die Verseifung erfolgt ist, oder durch Fällung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit neutralen löslichen Seifen. Wird die Säure

mit einer Auflösung von basisch essigsaurem Bleioxyd gekocht, so entsteht eine basische Verbindung, welche doppelt so viel Basis enthält, als die neutrale. Mit der Benzoësäure erhält man auf dieselbe Weise zwei Verbindungen, $\dot{Pb}+C^{14}H^{10}O^{3}$ und $2\dot{Pb}+C^{14}H^{10}O^{3}$.

mit der Benzoësäure.

704. Chlorblei. Man erhält es am leichtesten, wenn man Bleioxyd mit Salzsäure übergiefst, oder ein lösliches Bleisalz mit Salzsäure oder Chlornatrium fällt. Es ist in 135 Theilen kalten Wassers löslich; aus einer concentrirten heifsen Auflösung sondert es sich beim Erkalten in kleinen Krystallen aus. Erhitzt, schmilzt es, erkaltet gesteht es zu einer hornähnlichen, nicht krystallinischen Masse (Hornblei); bei einer starken Rothglühhitze wird es gasförmig. Es hat ein spec. Gew. von 5,8.

Chlorblei, Hornblei, $PbCl$.

Chlorblei kommt in der Natur mit Bleioxyd in verschiedenen Verhältnissen verbunden vor; eine dieser Verbindungen, $PbCl+3\dot{Pb}+4\dot{\bar{H}}$, erhält man, wenn man eine Chlorbleiauflösung mit Ammoniak fällt, als weifses unlösliches Pulver. Cassler Gelb ist gleichfalls eine ähnliche Verbindung, $PbCl+7\dot{Pb}$; man erhält sie, wenn man 10 Th. Mennige mit 1 Th. Salmiak bis zum Schmelzen erhitzt. Die Mennige wird durch den Wasserstoff des Ammoniaks theils zu Metall, theils zu Oxyd reducirt, und ein Theil des Oxyds vereinigt sich mit der Chlorwasserstoffsäure zu Chlorblei, welches sich mit dem übrigen Oxyd verbindet. Die erkaltete Masse zeigt eine schöne gelbe Farbe und ein ausgezeichnetes krystallinisches Gefüge; sie wird als gelbe Malerfarbe benutzt. Aehnlich zusammengesetzt ist auch eine gelbe Malerfarbe, welche man erhält, wenn 7 Th. Bleioxyd mit 1 Th. Kochsalz, welches man mit Wasser zum Brei anrührt, digerirt werden, indem das Chlornatrium mit einem Theil des Bleioxyds sich zerlegt, wodurch Chlorblei und Natron sich bilden. Die durch Abgiefsen und Abwaschen vom Natron gereinigte Verbindung wird geschmolzen.

Cassler Gelb.

Brombblei. 705. **Brombblei** fällt als krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Lösung von Bromkalium zu der eines löslichen Bleisalzes hinzusetzt. **Jodblei**, vermittelst Jodkalium auf dieselbe Weise bereitet, erhält man als citronengelbes Pulver. Beide sind sehr wenig in Wasser löslich. Aus der heifsen concentrirten Auflösung scheidet sich das Jodblei in glänzenden kleinen Krystallen aus. Löst man 1 Atom Jodkalium und 2 Atome Jodblei in kochendem Wasser auf, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung grofse gelbe blättrige Krystalle aus, $KJ + PbJ$. Löst man diese in einer heifsen Lösung von Jodkalium auf, so bilden sich beim Erkalten glänzende gelbliche Nadeln, $2KJ + PbJ$. Setzt man eine heifse Auflösung von Jodkalium und Salmiak zu einer heifsen Lösung von essigsaurem Bleioxyd, so scheiden sich gelbe seidenglänzende Krystalle, $3.NH^3HCl + 2PbJ$, beim Erkalten der Flüssigkeit aus.

Jodblei.

Schwefelblei, Bleiglanz, PbS.

706. Das **Schwefelblei**, welches dem Oxyd entspricht, der *Bleiglanz*, PbS, kommt in der Natur in Würfeln mit den secundären Flächen derselben krystallisirt vor. Erhitzt man Blei und Schwefel zusammen, so verbinden sie sich unter Wärmeentwickelung; bei einer starken Rothglühhitze schmilzt die Verbindung und krystallisirt beim Erstarren. Bei Hüttenprocessen erhält man diese Verbindung sehr häufig krystallisirt. Bei der Weifsglühhitze ist sie flüchtig. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht, bildet sie Chlorblei und Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, mit verdünnter Salpetersäure salpetersaures Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd und Schwefel wird ausgeschieden. Dasselbe Schwefelblei erhält man, wenn man ein Bleioxydsalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt; es sieht schwarz und nur in der feinsten Vertheilung braun aus, welches man am besten an der Veränderung des Bleiweifsanstrichs in Räumen bemerkt, in welchen Schwefelwasserstoff sich verbreitet. Schmilzt man 25 Th. Schwefelblei mit eben so viel Blei, als es enthält, also mit 21,6 Th., unter einer Decke von

Borax zusammen, so erhält man eine krystallinische, etwas dehnbare Masse, welche häufig in dem Stein, welcher beim Verschmelzen des Bleiglanzes sich bildet, enthalten ist.

Legirungen des Zinn's mit Blei,

707. Schmilzt man 1 Atom Blei und 3 Atome Zinn zusammen, und läfst die Legirung erkalten, so sinkt die Temperatur ohne Unterbrechung, bis bei 187° ein Erstarren Statt findet. Nimmt man aber 2 Atome Zinn, so bleibt das Thermometer bei 200° eine Zeit lang stehen, eine schwer schmelzbare Legirung scheidet sich aus, und wenn dieses vollständig erfolgt ist, sinkt wieder die Temperatur bis zu 187°; was noch flüssig ist, erstarrt. Nimmt man nur 1 Atom Zinn, so findet dieser Ausscheidungspunkt bei 240°, bei 2 Atomen Blei und 1 Atom Zinn zwischen 270° bis 280°, und bei 3 Atomen Blei und 1 Atom Zinn zwischen 280° bis 290° Statt. Dieselbe Erscheinung kann man bei der Legirung von Zinn und Wismuth beobachten. Bei den Legirungen aus Blei, Zinn und Wismuth ist der niedrigste und constante Punkt bei 98°, und aufserdem können sie noch zwei höhere Ausscheidungspunkte haben, welche nach der Zusammensetzung verschieden sind. Aus diesen Versuchen folgt, dafs eine Legirung, welche nach einem bestimmten Verhältnifs zusammengesetzt ist, Legirungen von anderer Zusammensetzung, deren es nach den angewandten Mengen verschiedene giebt, auflöst, und die bei einer bestimmten Temperatur, welche nach ihrer Zusammensetzung verschieden ist, sich aus der flüssigen Legirung ausscheiden. Die Temperatur verändert sich beim Erkalten eine Zeit lang nicht, weil beim Festwerden der schwer schmelzbaren Legirung Wärme frei wird, welche die durch Abkühlung verloren gehende Wärme ersetzt; ist die Ausscheidung vollständig erfolgt, so sinkt das Thermometer gleichmäfsig, bis die leicht schmelzbare Legirung erstarrt.

mit Wismuth,

mit Blei und Wismuth.

Vorkommen des Blei's

708. Fast alles Blei wird aus dem Bleiglanz und nur sehr wenig aus Bleisalzen dargestellt. Der Bleiglanz

in der Natur. kommt entweder in der metallführenden Gangformation vor, oder in Gebirgen, welche sich aus dem Wasser abgesetzt haben. So findet man ihn bei Commern und bei Düren in Sandstein eingesprengt. Im Kalkstein, besonders im Muschelkalkstein, kommt er wie der Galmei vor, häufig in kleineren Stücken, manchmal aber auch in sehr grofsen Massen, rund vom Kalk umgeben. Diese Massen haben zuweilen nur eine geringe Dicke, und erscheinen alsdann als Lager. Unstreitig ist der Bleiglanz aus einer wässerigen Flüssigkeit ausgeschieden, und der Absatz hat gewöhnlich in mehr oder weniger tiefen Löchern, zuweilen, wie bei Tarnowitz, in fast horizontalen Vertiefungen Statt gefunden. Wo Wasser und atmosphärische Luft auf den Bleiglanz eingewirkt haben, was man insbesondere in den Gängen beobachtet, ist der Bleiglanz zuerst durch Oxydation in schwefelsaures Bleioxyd umgeändert worden, das man zuweilen noch in der Form des Bleiglanzes antrifft, öfterer jedoch in schönen Krystallen, indem es unstreitig aus einer wässerigen Auflösung herauskrystallisirt ist. Aus dem schwefelsauren Bleioxyd ist kohlensaures oder phosphorsaures Bleioxyd wahrscheinlich durch Zersetzung mit den kohlensauren und phosphorsauren Salzen des Wassers entstanden. Chlorblei kann sich durch das Kochsalz des Wassers bilden. Häufig findet man in den Gängen Bleiglanz von einer späteren Bildung, indem wahrscheinlich diese Salze wieder zersetzt worden sind, sei es durch Schwefelwasserstoff, oder durch vegetabilische oder animalische Substanzen, auf dieselbe Weise, wie im Kupferschieferflötz Kupferkies und Schwefelkies sich gebildet haben, welches uns auf die Art führt, wie Bleiglanz in aus Wasser abgesetzten Gebirgen vorkommen kann. Der Bleiglanz kommt entweder mit kohlensaurem Kalk, Eisenoxydul, Manganoxydul, oder mit Quarz, oder mit den kohlensauren Verbindungen und mit Quarz vor. Vor der Hand und durch mechanische Hülfsmittel trennt man die fremden Bestandtheile so viel als möglich; eine voll-

ständige Trennung ist nicht ausführbar, insbesondere ist der Quarz, welcher selbst zwischen den Lamellen der Bleiglanzkrystalle liegt, sehr innig mit dem Bleiglanz gemengt.

Zersetzung des Bleiglanzes

709. Das Blei wird aus dem Bleiglanz entweder durch Erhitzen des Bleiglanzes beim Zutritt der atmosphärischen Luft, oder durch Zerlegung desselben durch Eisen dargestellt. Bis zu einer schwachen Rothgluth kann man ein Gemenge von Bleioxyd und Schwefelblei erhitzen; sie schmelzen zusammen, ohne auf einander einzuwirken. Steigert man die Hitze, so verbinden sich Schwefel und Sauerstoff mit einander zu schweflichter Säure, und das damit verbundene Blei scheidet sich metallisch aus; 2789 Th. Bleioxyd, $2\dot{P}b$, worin 200 Th. Sauerstoff enthalten sind, geben mit 1495,7 Th. Schwefelblei, PbS, worin 201,16 Theile Schwefel enthalten sind, 401,16 Theile schweflichte Säure, $\ddot{S}$, und 3883,5 Th. Blei. Nimmt man mehr Bleioxyd, so bleibt es unzersetzt zurück; nimmt man mehr Schwefelblei, so bildet sich Halb-Schwefelblei, welches beim langsamen Erkalten in Schwefelblei und Blei, das sich ausscheidet, zerfällt. Schmilzt man 1795,7 Th. schwefelsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\dddot{S}$, mit 1495,7 Theilen Schwefelblei, PbS, zusammen, so erhält man 2589 Th. Blei, $2Pb$, und 802,34 Th. schweflichte Säure, $2\ddot{S}$. Schmilzt man kieselsaures Bleioxyd und Bleiglanz zusammen, oder Bleiglanz, Bleioxyd und hinreichende Kieselsäure, so findet keine Einwirkung Statt; setzt man aber eine Basis zu dem Gemenge hinzu, entweder Hammerschlag oder Kalkerde, so dafs das Bleioxyd frei wird, so erfolgt die Zersetzung eben so als wenn man blos Bleioxyd angewandt hätte.

vermittelst Bleioxyd,

durch Rösten,

Erhitzt man Bleiglanz vor dem Löthrohr in der oxydirenden Flamme, so erhält man bei der hohen Temperatur sogleich durch diese Zersetzung metallisches Blei mit Bleiglanz gemengt, bis dieser vollkommen zerlegt worden ist. Durch vorsichtiges Rösten bei niedriger Temperatur im Flammenofen kann man zuerst ein

Gemenge von Bleioxyd, Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd erhalten, welches man entweder durch ein verstärktes Feuer in demselben Flammenofen in Blei und schweflichte Säure zerlegt, oder im kleinen Schachtofen niederschmilzt. Erze, welche Kieselsäure enthalten, wie dieses z. B. bei dem Bleiglanz des Harzes der Fall ist, zwischen dessen feinste Lamellen Quarz eingelagert ist, eignen sich nicht für den Flammenofen, weil sich kieselsaures Bleioxyd bildet und ein Zusatz von Kalkerde oder Hammerschlag eine zu schwer schmelzbare Schlacke geben würde. Aus diesem Grunde mufs auch der Heerd des Flammenofens keine freie Kieselsäure oder kieselsaure Verbindungen enthalten, welche Bleioxyd aufnehmen können; man macht ihn deswegen aus Schlacken von früheren Schmelzprocessen oder aus Schlacken vom Eisenfrischprocefs.

vermittelst Eisen.

Schmilzt man 1495,7 Th. Schwefelblei, PbS, mit 350,5 Th. metallischem Eisen, so erhält man 1294,5 Th. Blei, Pb, und 551,67 Th. Schwefeleisen, FeS; oxydirtes Eisen, z. B. Eisenoxyd, Hammerschlag, wirkt nur durch den Sauerstoff, den es abgiebt, wenn es zu Eisenoxydul reducirt wird, auf den Bleiglanz, oder wenn es während des Schmelzens durch Kohle zu Eisen reducirt wird.

Gewinnung des Blei's

710. Auf dem Harz, dem Erzgebirge, in Schlesien und an vielen andern Orten ist der Bleiglanz zugleich ein Silbererz. Mit den Bleierzen können daher verschiedene bleioxydhaltige Producte, welche bei der Gewinnung des Silbers sich bilden, mit verschmolzen werden, woraus das darin enthaltene Blei gewonnen wird, indem zugleich ein Theil Bleiglanz dadurch reducirt wird; man kann darnach folglich den Eisenzusatz vermindern. Zu einer Erzpost nimmt man z. B. auf dem Harz 34 Ctr. geschlämmtes Erz (Schliech), worin 24 Ctr. reiner Bleiglanz enthalten sind, 4½ Ctr. granulirtes Eisen, 4 bis 5 Ctr. Heerd und 1 Ctr. Abstrich von der Silbergewinnung und 39 Ctr. Schlacke vom früheren Schliechschmelzen und vom Stein-

auf dem Harz,

schmelzen; diese giebt 19 Ctr. Blei, welches 5 bis $5\frac{1}{2}$ Loth Silber im Centner enthält, 7 bis 8 Ctr. Stein, welcher 2 bis $2\frac{1}{2}$ Ctr. Blei enthält, und Schlacken, welche aus kieselsauren Verbindungen bestehen. Der Stein besteht hauptsächlich aus Schwefeleisen und Schwefelblei, enthält aufserdem noch Schwefelkupfer und andere Schwefelmetalle. Er wird drei Mal geröstet, und dann mit Schlacken vom Schliechschmelzen, mit etwas Heerd, andern Abfällen und Eisen niedergeschmolzen, wobei Blei, Schlacken und Stein sich bilden. Dieser zweite Stein, in welchem alles Kupfer des vorigen Steins enthalten ist, wird auf ähnliche Weise, wie der erste Stein, behandelt, und diesen Procefs setzt man so lange fort, bis man den fünften Stein erhält, welcher so reichhaltig an Kupfer ist, dafs er wie der Dünnstein behandelt werden kann.

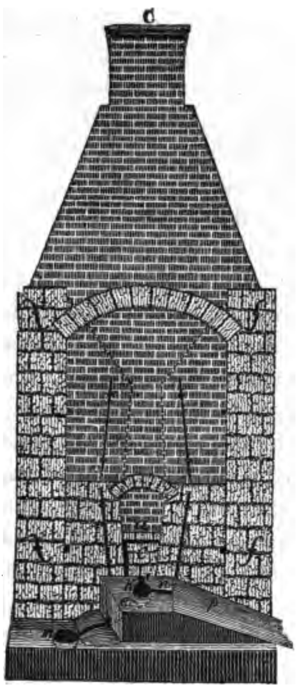
in Schlesien,

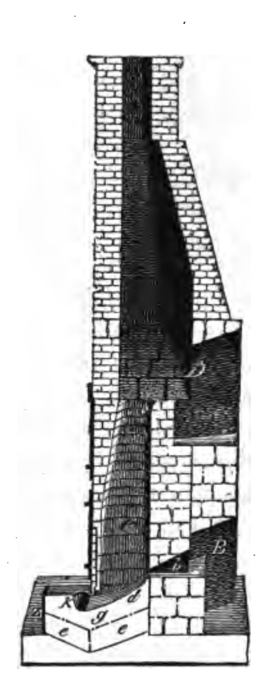
711. In Schlesien verschmilzt man einen Bleiglanz, welcher im Muschelkalkstein vorkommt und daher keine Kieselsäure enthält, ausgenommen die, welche in einer kleinen Quantität beigemengten Thons sich befindet. Die Erze, der Bleiglanz nämlich in stärkeren Stücken, werden in niedrigeren Schachtöfen, und zwar mit reinen Bleischlacken, Eisenfrischschlacken und mit Eisen niedergeschmolzen. Auf 100 Th. Erz nimmt man 12 Th. Eisen, und erhält 60 Th. Blei, welches im Centner $\frac{3}{4}$ bis $2\frac{1}{2}$ Loth Silber enthält, und 24 Th. Stein, welcher hauptsächlich aus Schwefeleisen besteht und $2\frac{1}{2}$ Th. Schwefelblei enthält; 60 Th. Blei waren mit 9,2 Th. len Schwefel verbunden. 12 Th. Eisen nehmen nur 7 Th. Schwefel auf, um Einfach-Schwefeleisen zu bilden; ein Theil des Bleiglanzes ist demnach unstreitig durch die einströmende Luft des Gebläses zerlegt worden. Die Schlieche (der fein aufbereitete Bleiglanz) werden in höheren Schachtöfen mit dem Bleistein vom Erzschmelzen, verschiedenen Abfällen, mit Eisengranalien, Eisenfrischschlacken und Schlacken vom vorhergehenden Schliechschmelzen niedergeschmolzen und geben Blei, welches

2 bis 3 Loth Silber im Centner enthält, einen Stein mit sehr wenig Blei und Schlacken.

in Sachsen. 712. Die Erze in Freiberg, welche Bleiglanz enthalten, sind quarzhaltig, sie bedürfen daher eines Zusatzes, welcher sich mit dem Quarz verbindet; man verschafft sich deswegen durch einen besonderen Schmelzprocefs, die Roharbeit, zu welcher man Erze, die viel Schwefelkies und 1½ bis 2 Loth Silber im Centner enthalten, verwendet, einen Stein (Rohstein), welcher hauptsächlich aus Einfach-Schwefeleisen besteht, etwas Schwefelblei und 4 bis 5 Loth Silber im Centner enthält. Diese Erze enthalten so wenig Silber und Blei, dafs sie nur für diesen Nebenzweck mit Vortheil verschmolzen werden können. Der Stein wird geröstet, zu dem Bleierze, welches im Flammenofen bei niedriger Temperatur geröstet worden ist, zugesetzt und damit in Schachtöfen niedergeschmolzen, wodurch man Blei, welches im Centner 16—32 Loth Silber enthält, einen Bleistein und Schlacke bekommt. Der Bleistein ist ähnlich wie der Rohstein zusammengesetzt, nur enthält er weniger Eisen, 33 p. C. nämlich, und mehr Blei und Kupfer, im Centner nämlich 25 Pfund Blei, 10 Pfund Kupfer und 4 Loth Silber durchschnittlich. Er wird in offenen Stadeln geröstet, und mit quarzigen Kupfererzen, wenn diese hinreichend vorhanden sind, damit sich kieselsaures Eisenoxydul bilden kann, sonst mit Rohsteinschlacke im Schachtofen niedergeschmolzen, und giebt Blei, welches im Centner 7 bis 12 Loth Silber enthält, Schlacken, welche Silicate sind, und einen Stein, welcher aus Schwefelkupfer, Schwefeleisen, Schwefelblei und Schwefelsilber besteht; an Kupfer enthält er im Centner 28 bis 40 Pfund. Er wird geröstet, mit geröstetem Lech, der Rohsteinschlacke und etwas Quarz niedergeschmolzen, wobei man ein Silicat als Schlacke erhält, einen kupferreichen Stein, welchen man Lech nennt, und Schwarzkupfer, welches ungefähr 20 p. C. Blei enthält; dieses wird dem Saigerprocefs (s. oben §. 667.) unterworfen.

713. **Die Schachtöfen, in welchen die Bleierze gewöhn-** **Der Schmelzprocefs in Schachtöfen,**





lich verschmolzen werden, haben eine Höhe von ungefähr 20 Fufs; oben sind sie rund, nach der Mitte zu oval, und von da an vielkantig. Auf dem Fundamente ruhen unmittelbar die Sohlensteine *e e*, worauf aus schwerem Gestübe der Heerd *g* geschlagen wird, welcher nach vorn, und an den Seiten, wo er aus dem Ofen herausragt, mit eisernen Platten *x* eingefafst ist. In das Gestübe wird von hinten nach vorn eine Vertiefung eingeschnitten, welche sich vorn in einem Tiegel *k* endigt. In der Form *v* (s. Fig. auf p. 536.) liegt die Düse des Gebläses. Die Kohlen und das Erz werden durch die Oeffnung *D* schichtweise aufgegeben, und zwar so, dafs die Kohlen *A* an der vordern Seite, das Erz *l* an der hintern Seite liegt und heruntersinkt; da-

durch bildet sich vor der Form aus zusammengebackenen Massen ein Kanal für die einströmende Luft, die



Nase, wodurch man den Wind im Ofen vertheilen und insbesondere bewirken kann, dafs der stärkste Verbrennungsprocefs in der Mitte Statt findet und die Wände des Ofens geschont werden. Die regelmäfsige Form des Heerdes wird sehr bald durch Abschmelzen zerstört, wodurch statt des anfänglichen Tiegels eine gröfsere Vertiefung entsteht, in welcher sich zu unterst das flüssige Blei *a* ansammelt, darüber der Stein *c*, und über beiden die Schlacke *b*, welche unter der Brust *f*, die sie verschliefst, fortdauernd herausdringt und über die Schlackentrift *p* herabfliefst oder herabgezogen wird. Hat sich hinreichend Blei und Stein im Tiegel *k* angesammelt, so öffnet man mit einem Spiefs den Kanal *e*, welcher zum tiefsten Punkt, wo das Blei *a* sich befindet, führt, und läfst das Blei und den Stein in den Tiegel *m* abfliefsen. Der Kanal wird darauf wieder verstopft. Der Stein, welcher auf dem Blei schwimmt und viel früher, als das Blei, erkaltet, wird aufgehoben und zerschlagen. Das Blei wird mit Kellen aus dem Tiegel geschöpft und in Formen gegossen, deren Gestalt sich nach der weitern Verarbeitung richtet; das silberhaltige wird auf dem Treibheerd weiter verarbeitet.

Auf einigen Werken verschmilzt man das Erz in einem so fein vertheilten Zustande, dafs es von den aus dem Ofen entweichenden Gasarten mit fortgerissen wird; theils verflüchtigt sich auch Bleiglanz mit denselben. Man verhütet durch Begiefsen mit Wasser, dafs die Flamme nie aus der oberen Oeffnung herausschlägt, und läfst die Gasarten, ehe sie in die Luft kommen, durch Kammern strömen, welche oberhalb des Ofens angebracht sind; sie sind so geräumig, dafs der Luftstrom bedeutend verlangsamt wird, und die Gasarten sich abkühlen.

714. Hat man leicht schmelzbare und reiche Erze, so wendet man so niedrige Oefen an, dafs man von vorn das Erz und die Kohlen aufgeben kann, denen man übrigens dieselbe Einrichtung, wie den höheren Oefen, giebt. In diesen Oefen, Krummöfen genannt, nimmt man insbesondere das Verschmelzen des gerösteten Steins, bei dem eine sehr flüssige Schlacke sich bildet, vor.

in Krummöfen,

715. Der Heerd der Flammenöfen, in welchen in England Bleierze verschmolzen werden, ist ungefähr 10 Fufs lang und eben so breit; er vertieft sich nach der Mitte oder nach der einen Seite hin. Zu dieser Vertiefung führt von aufsen ein Kanal, welchen man öffnet, wenn man abstechen will, und aus dem die flüssigen Massen in einen eisernen Kessel fliefsen. An jeder Seite hat der Ofen drei Arbeitsöffnungen. Die beim Erhitzen der Erze sich entwickelnden schädlichen Dämpfe werden in lange Kanäle geleitet, um sie so viel als möglich zu verdichten. Den Heerd überschüttet man mit einer Schicht Schlacken, welche bis zum Schmelzen erhitzt werden, um sie gleichmäfsig darauf zu vertheilen; dann stürzt man durch ein Loch in dem Gewölbe des Ofens, in welchem ein Trichter steht, das Erz, ungefähr 20 Ctr., auf den Heerd, und vertheilt es gleichförmig, nachdem man das Loch verschlossen hat. Unter fortdauerndem Umrühren röstet man das Erz zwei Stunden lang, was bei einer braunen Rothglühhitze am besten von Statten geht; dann verschliefst man die Thüren der Arbeitsöffnungen und verstärkt die Hitze, wodurch die Einwirkung des Bleioxyds und schwefelsauren Bleioxyds auf das Schwefelblei Statt findet, so dafs das metallische Blei zugleich mit dem zähflüssigen Unterschwefelblei in der Vertiefung sich ansammelt. Man öffnet darauf die Thüren des Ofens; das Unterschwefelblei wird auf dem Heerd zurückgeschoben, und, wenn es zu flüssig ist, mit Kalk überschüttet, wodurch es mehr Consistenz erhält. Nachdem das Blei, was sich durch Einwirkung des oxydirten Blei's auf das Schwefelblei abgeschieden hatte, in der Vertiefung sich

in Flammenöfen.

angesammelt hat, beginnt man die Röstung von neuem, indem man die Masse wieder bei einer niedrigeren Temperatur fortdauernd umrührt; dann verschliefst man den Ofen, steigert die Temperatur, und erhält wieder Blei und Stein mit Schlacke. Das Blei und den Stein läfst man, indem man absticht, in den eisernen Tiegel fliefsen. Den Stein legt man, während des Röstens der nächstfolgenden Post, zum Erz in den Ofen, und erhält daraus, während des Röstens des Erzes, Blei, welches sich in der Vertiefung ansammelt und abgestochen wird.

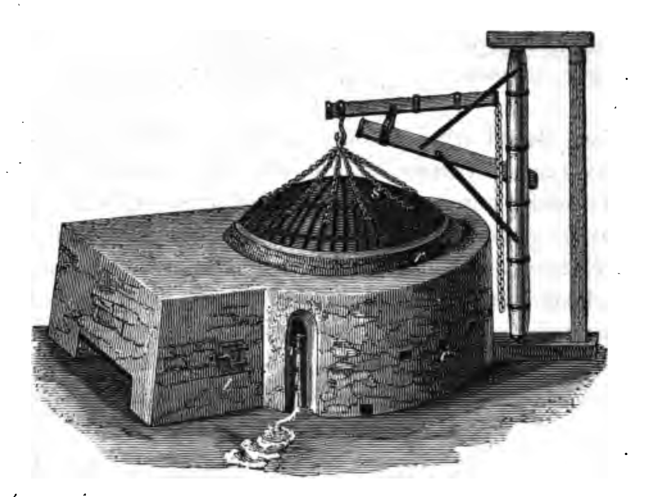
In Poullauen.

716. In einigen Gegenden macht man mehrere Abstiche, z. B. in Poullauen in Frankreich sechs bis sieben Abstiche, und wenn aus dem Rückstand auf dem Heerde kein Blei mit Vortheil mehr zu gewinnen ist, wird er im Schachtofen niedergeschmolzen. In Derbyshire und Cumberland setzt man nach der ersten Röstung Flufsspath zu, läfst dann eine leicht schmelzbare Schlacke abfliefsen und bearbeitet nachher den bleihaltigen Stein nach der angeführten Weise. In Cornwallis röstet und schmilzt man in zwei besonderen Oefen. In Kärnthen, am Rhein zu Holzappel und a. O. wendet man kleine Flammenöfen an, welche den Rost zur Seite haben, und deren Heerd, welcher eine Mulde bildet, nach hinten geneigt ist; von der Seite des Heerdes rinnt das Blei nach der Mitte zu und den Heerd herunter in einen Tiegel. Zuerst wird geröstet, und dann bei erhöhter Temperatur das Blei ausgeschmolzen. Das Rösten und Schmelzen wiederholt man so oft, indem man das Blei durch Drücken der Masse auspreſst, bis man kein Blei mehr erhält und sich keine schweflichtsauren Dämpfe mehr entwickeln; dann setzt man Kohlen zum Rückstand, um das schwefelsaure Bleioxyd, welches sich gebildet hat, zu zersetzen, und steigert die Hitze, setzt darauf wieder Kohlen zu und fährt damit so lange fort, als man noch Blei erhält. Die Rückstände werden entweder gemahlen, mit Kohle gemengt und im Flammenofen oder im Schachtofen verschmolzen.

In Deutschland.

Trennung von Blei und Silber.

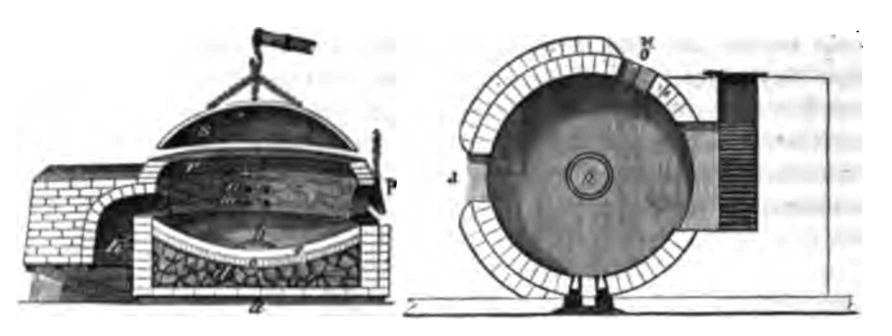
717. Die Trennung des Blei's vom Silber beruht darauf: dafs das flüssige Silber beim Zutritt der Luft sich nicht oxydirt, das Blei dagegen sehr leicht und ein flüssiges Oxyd bildet. Die Oefen, welche man zur Oxydation des Blei's verwendet und Treiböfen nennt, haben in den verschiedenen Ländern eine nur sehr wenig abweichende Construction; auch der Procefs ist mit geringen Abänderungen derselbe. Der Treibofen ist ein Flammenofen, in



Der Treibofen. (Treibheerd)

welchem man auf das schmelzende Metall, um es zu oxydiren, mit einem Gebläse Luft strömen läfst. Die Unterlage des Heerdes besteht aus Schlacken *d* (s. Fig. p. 540.), welche auf einem Fundament liegen, das mit Kanälen *a* zum Entweichen von Feuchtigkeit versehen ist. Auf den Schlacken liegt eine Schicht von feuerbeständigen Steinen *o* oder eine Lehmschicht, und darüber wird der Heerd *e* eingestampft, der ein Kugelsegment bilden mufs. In der Mitte pflegt man zum Ansammeln des Silbers eine Vertiefung *h* anzubringen. Zur Heerdmasse nimmt man entweder ausgelaugte Asche und gebrauchte Heerdmasse, oder ein inniges Gemenge von Kalkstein oder Magnesiakalkstein mit Thon oder Mergel; in Tarnowitz z. B. auf

1 Theil feuerfesten Thon 7 Theile Magnesiakalkstein.



Auf den Heerd wird das Blei gelegt, ungefähr 150 Ctr., dann vermittelst eines Krahns die Haube *S* aufgesetzt; diese besteht aus zusammengenieteten eisernen Stangen, die nach innen mit Eisenblech bekleidet sind, an welches Haken aus Eisenblech angenietet worden, damit die Schicht von feuerbeständigem Thon, die man 4 Zoll dick inwendig aufträgt, fest haftet. Auf den Rost *k* wirft man durch die Thür *l* das Brennmaterial; die Flamme streicht über den Heerd und entweicht durch die Oeffnung *o*. Zuerst wendet man nur eine geringe Hitze an, um den Heerd anzuwärmen und die Feuchtigkeit zu entfernen, welche leicht durch die Schlackenschicht nach unten entweichen kann, ohne ein Zerspringen des Heerdes zu verursachen; darauf verstärkt man nach und nach das Feuer, bis das Blei schmilzt. Der Heerd mufs so weit mit Blei gefüllt sein, dafs es bis an die Feuerbrücke und an die Oeffnungen für die Gebläse reicht; ist dieses nicht der Fall, so setzt man noch mehr Blei hinzu. Auf der Oberfläche des Blei's sammeln sich fremde Beimengungen, welche schwerer schmelzbar sind, als das Blei, nämlich Schwefelblei, Antimonblei u. s. w.; man nimmt diese, welche man den Abstrich nennt, zuerst weg. In die Heerdmasse des Glättlochs *o* wird eine Rinne so tief eingeschnitten, dafs sie etwas höher als die Oberfläche des flüssigen Blei's ist. Das

Abstrich.

Gebläse wird darauf angelassen. Die Formen, in welchen die Düse desselben liegt, können durch einen Keil geneigt werden, so dafs der Windstrom stets auf die metallische Fläche gerichtet bleibt, wenn das Niveau derselben sinkt. Um den Wind über die Fläche zu vertheilen, hängt vor jeder Form *n* ein Blech, der Schnepper *m*, an einer Stange, die man von aufsen stellen kann. Ist das Blei unrein, so oxydiren sich zuerst die fremden Substanzen; die Glätte ist schwarz und erscheint erst nach einiger Zeit mit ihrer eigenthümlichen Farbe. Die nöthige Temperatur kennt der Arbeiter aus Erfahrung; ist sie zu hoch, so oxydirt sich das Blei zu rasch, und Silber geht mit in die Glätte, weil, in Berührung mit Blei, sich etwas Silber oxydirt, welches aber, wenn die flüssige Glätte als dünne Schicht in gehörige Berührung mit Blei kommt, durch das Blei wieder reducirt wird. Durch den Wind wird die flüssige Glätte der Glättgasse zugetrieben, welche man durch fortgesetztes Einschneiden so tief erhält, dafs die Glätte, wenn sie eine Linie dick das Blei bedeckt, noch nicht von selbst abfliefst; das fortdauernde Abfliefsen wird also durch den Wind bewirkt. In dem Verhältnifs, wie der Bleigehalt abnimmt, wird das Metall schwerer schmelzbar; man mufs daher die Hitze steigern, was gewöhnlich nur bis zu einem bestimmten Punkt geschieht, wobei alsdann auf dem Metallgemisch sich nur so dünne Glättschichten bilden, dafs sie Farben spielen, und zuletzt das flüssige Metall mit metallischer Oberfläche erscheint, was man den Blick nennt. Das Silber (Blicksilber) enthält alsdann 6—10 p. C. fremde Bestandtheile, welche sich, wenn man die Temperatur höher gesteigert hätte, auch oxydirt haben würden, aber mit mehr oder weniger Silberverlust; der Blick würde dann bei höherer Temperatur eingetreten sein, er ist also von der Temperatur abhängig.

Der Blick.

718. Das Silber, welches sich in der Grube *h* ansammelt, wird mit Wasser abgekühlt, herausgenommen, und, um die zurückgebliebenen fremden Beimengungen,

Das Feinbrennen.

welche hauptsächlich aus Blei bestehen, zu oxydiren, beim Zutritt der Luft auf einem kleinen Heerde erhitzt; denn der grofse Raum eines Treibofens erfordert zu viel Brennmaterial. Man wendet dazu eine Schale von Eisen an, welche man inwendig mit so viel Heerdmasse ausschlägt, dafs die sich bildenden Metalloxyde vollständig davon eingesogen werden; in dieser wird mit Holzkohlen das Silber vor einem Gebläse eingeschmolzen, indem man auf das schmelzende Silber das Gebläse so lange einwirken läfst, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten aufspratzt. An andern Orten erhitzt man in einem Ofen die Schale, welche man mit einer Haube bedeckt, die vorn und an den Seiten Löcher zum Einströmen der Luft hat; Kohlen, welche man darüber stürzt, verbrennen durch den Luftzug. Sehr zweckmäfsig stellt man sie auch in die Mitte der Sohle eines kleinen Flammenofens. Kleine Spuren von Blei und Kupfer bleiben noch im Silber zurück; doch betragen die fremden Beimengungen gewöhnlich nicht mehr als 1 p. C.

Der Abstrich wird noch einmal mit durchgeschmolzen und liefert Hartblei.

719. Der Abstrich, das unreine Bleioxyd, und der Heerd, in welchen die flüssige Glätte eingedrungen ist, werden entweder wieder mit den Erzen oder dem gerösteten Stein durchgeschmolzen, um das Silber, welches darin enthalten ist, noch zu gewinnen, oder, wenn dieses zu wenig ist, werden sie mit Zuschlägen, z. B. Frischschlacken, im Krummofen niedergeschmolzen. Aus dem Abstrich erhält man ein antimonhaltiges Blei, Hartblei.

Das Armtreiben.

Enthält das Blei wenig Silber, wie z. B. in Tarnowitz, so nimmt man zuerst ein Concentrationstreiben, das Armtreiben vor, wobei man 90 p. C. Blei oxydirt, und treibt nachher das an Silber reichere Blei von mehreren Concentrationstreiben zusammen ab. Der Heerd vom Armtreiben enthält fast gar kein, der vom Reichtreiben mehr Silber.

Concentration des Silbers durch Heraus-

720. In England hat man kleine bewegliche Heerde, in welche man in dem Verhältnifs, wie das Blei abnimmt, neues einträgt, bis der Gehalt an Silber so zu-

genommen hat, dafs, wenn man mit den Zusätzen von Blei fortführe, der Silberverlust zu bedeutend werden würde. Enthält das Blei sehr wenig Silber, so entfernt man den gröfsten Theil des Blei's dadurch, dafs man die Legirung in grofsen eisernen Kesseln schmilzt und langsam erkalten läfst, und indem man durch Umrühren die Bildung von kleinen und reinen Bleikrystallen zu bewirken sucht, diese vermittelst eines Schaumlöffels herausnimmt; eine leichter schmelzbare, an Silber reichere Legirung bleibt alsdann zurück, und wird abgetrieben.

krystallisiren von Blei.

721. Diejenige Glätte, welche beim Erkalten zerfällt, wird, da sie in diesem Zustande brauchbarer für technische Anwendungen ist, verkauft. Die feste Glätte wird entweder in Flammenöfen oder in Krummöfen niedergeschmolzen. Dem Heerde des Flammenofens giebt man eine Neigung nach hinten, oder man macht in der Mitte eine Vertiefung; auf den Heerd legt man eine Schicht Kohlen, dann die Glätte, dann wieder eine Schicht Kohlen. Die Reduction beginnt bald, nachdem man angefeuert hat, und das Blei fliefst fortdauernd, bis sie beendigt ist, in einen Tiegel am Ende des Ofens, oder in die Vertiefung in der Mitte desselben.

Verwendung der Glätte.

Das Glättefrischen.

Beim Reduciren im Krummofen setzt man etwas Schlacke von früheren Schmelzprocessen hinzu, um das reducirte Blei gegen die Gebläseluft zu schützen, und giebt das Brennmaterial und die Glätte schichtweise auf; am wenigsten Blei verliert man, wenn man die Glätte mit Steinkohlen niederschmilzt. Die Glätte wird durch die brennbaren Gasarten, indem sie im Ofen niedersinkt, reducirt. Statt des Krummofens wendet man in Schlesien einen Hohofen an.

722. Die Bleiplatten, welche man zu Abdampf- und Siedepfannen für Schwefelsäure, Alaun u. s. w. gebraucht, pflegt man in den Fabriken selbst zu giefsen. Eine hölzerne Platte umgiebt man mit einem mit Eisenblech bekleideten Rand, welcher, wenn man 6 Zoll hoch Sand darauf geschüttet hat, noch um einige Zoll höher

Anwendung des Blei's zu Pfannen.

steht; der Sand wird gebrannt. An der einen Seite macht man eine Vertiefung zum Eingiefsen des Blei's, an der andern eine Rinne zum Abfliefsen des überschüssigen Blei's. Statt des Sandes wendet man häufig Steine mit ebner Oberfläche an, deren Zwischenräume man mit Thon verschmiert, oder eine eiserne Platte mit Rand, besonders wenn man eine grofse Anzahl von Platten für ein Walzwerk zu giefsen hat, worauf sie bis zur Dicke des Tabacksblei's ausgewalzt werden können. Gröfsere Platten verbindet man mit andern, indem man zwischen die gereinigten Berührungsflächen eine Legirung von 2 Th. Blei und 1 Th. Zinn giefst. Ebenso verbindet man die Ränder von weiten Bleiröhren, welche man durch Zusammenbiegen von Platten verfertigt; kleinere Röhren giefst man über einen Dorn, mit dem sie nachher durch ein Zieheisen gezogen werden. Röhren von jeder beliebigen Länge, wie man sie z. B. zu Gasleitungen bedarf, verfertigt man, indem man flüssiges Blei in ein Rohr, worin man einen Dorn hineinhängt, fortdauernd hineinfliefsen läfst; das Blei erstarrt im Rohr, und auf der entgegengesetzten Seite zieht man das Bleirohr wieder heraus.

zu Röhren,

zum Schrot.

723. Zum Schrot wendet man Blei an, welches 0,3 bis 0,8 p. C. Arsenik enthält, und das man in einem eisernen Gefäfse flüssig erhält. In die Schrotform, welche ein Kugelsegment ist und einen Durchmesser von 9 Zoll hat, giefst man zuerst die Bleiasche, welche sich auf der Oberfläche des schmelzenden Blei's gebildet hat, hinein, und drückt sie auf die durchlöcherte Fläche, damit das flüssige Blei, welches man in kleinen Mengen mit einem Löffel einträgt, nur allmählig hindurchdringt und in Tropfen aus den Löchern herausfällt. Man wendet drei Formen auf einmal an, zwischen welche man glühende Kohlen legt, damit das Blei nicht zu kalt darin wird. Die Löcher in derselben Form sind genau gleich grofs. In Deutschland hat man nach der Gröfse der Löcher 10 Abstufungen für die Gröfse des Schrots, von No. 0 bis 9.; No. 9. ist das feinste Schrot. Die Tropfen fallen aus

der Form von einer bedeutenden Höhe in kaltes Wasser, damit sie in der Luft vollständig erkalten und ihre runde Form behalten; den gröfseren Sorten mufs man die gröfste Fallhöhe, von 150 Fufs nämlich, geben. Man nimmt deswegen die Schrotfabrication auf Thürmen oder über Schächten vor. Durch Siebe werden die Körner nach der Gröfse sortirt, weil die Temperatur der Formen einen Einflufs auf die Gröfse der Körner hat. Um die Körner, welche nicht vollkommen rund sind, zu trennen, legt man ein oder zwei Hände voll auf ein mit Rändern versehenes Brett, welches man ein wenig neigt, und dem man eine geringe schwingende Bewegung mittheilt; die runden rollen herunter, die anderen bleiben darauf zurück. Das Schrot schüttet man darauf mit etwas Graphit in eine kleine Tonne, welche so lange um ihre Axe gedreht wird, bis das Schrot eine schön polirte Oberfläche angenommen hat.

Durch den Zusatz von Arsenik zum Blei bewirkt man, dafs das Blei runde Tropfen bildet; enthält es zu wenig Arsenik, so ist der Tropfen an der einen Seite platt und vertieft, enthält es zu viel, linsenförmig. Durch eine Probe überzeugt man sich, ob man genug Arsenik zugesetzt hat. Am zweckmäfsigsten stellt man zuerst eine an Arsenik reiche Legirung dar, indem man das Blei in einem Kessel schmilzt, welchen man, nachdem Arsenik zugesetzt ist, luftdicht verschliefst und erkalten läfst; von diesem Arsenikblei setzt man zum schmelzenden Blei hinzu. Antimonhaltiges Blei (Hartblei) giebt, mit Arsenik versetzt, eben so gut runde Körner als weiches Blei, man mufs aber dann mehr Arsenik nehmen als bei reinem Blei.

26. Silber

Darstellung von reinem Silber.

724. Schmilzt man 2 Theile Pottasche in einem Tiegel, und trägt nach und nach 1 Theil Chlorsilber ein, so entwickelt sich Kohlensäure und Sauerstoffgas, indem sich Chlorkalium bildet und Silber sich metallisch aus-

scheidet, welches auf dem Boden des Tiegels im geschmolzenen Zustande sich ansammelt; kleine Kugeln sitzen jedoch stets an den Wänden des Tiegels, da durch das Aufbrausen bei der Entwickelung der Gasarten etwas Silber verspritzt. Um den Verlust, der dadurch entstehen kann, vorzubeugen, wendet man statt Pottasche gebrannten Kalk an. Man erhitzt das Gemenge bis zum Rothglühen; das Chlor des Silbers verbindet sich mit dem Calcium zu Chlorcalcium und Sauerstoff entweicht gasförmig.

Physikalische Eigenschaften.

725. Das reine Silber zeichnet sich vor allen Metallen durch seine weifse Farbe und, wenn es polirt ist, durch seinen Glanz aus. Es reflectirt mehr Licht und mehr Wärme, als irgend eine andere Substanz, und strahlt daher auch weniger aus, so dafs, wenn man die Hand in den Brennpunkt einer inwendig gut polirten grofsen Silberschale hält, welche stark erwärmt wird, man ein Gefühl von Kälte bemerkt, weil die Quantität Wärme, welche die warme Hand gegen die Silberfläche nach den kälteren Gegenständen des Raumes, worin man den Versuch anstellt, ausstrahlt, gröfser ist als die Wärme, welche sie von der erhitzten Silberfläche erhält. Aus demselben Grunde schmilzt, wenn man Platina und gut polirtes Silber neben einander im Focus eines Brennspiegels erhitzt, das Platina eher als das Silber. Es hat ein spec. Gewicht von 10,5. Es ist härter als Gold, weicher als Kupfer, und nach dem Golde das dehnbarste Metall; man kann es so fein ausziehen, dafs ein Draht von 400 Fufs 1 Gran wiegt, und zu Blättchen von $\frac{1}{1000000}$ Zoll Dicke ausschlagen. Ein Draht von $\frac{1}{3}$ Linie Durchmesser trägt, ehe er zerreifst, 20$\frac{11}{16}$ Pfund.

Spec. Gew.

Dehnbarkeit.

Schmelzpunkt.

Im Focus eines grofsen Brennspiegels kann man es verflüchtigen; es schmilzt bei ungefähr 1000°. Beim Erkalten krystallisirt das geschmolzene Silber; man erhält es auf diese Weise zuweilen in erkennbaren Krystallen, welche Würfel sind. Wenn auch weit kleiner, aber doch in sehr schönen Krystallen, sondert es sich an der galvanischen Säule in Würfeln mit Octaëderflächen aus; in kleinen unter dem Mikroskop gut erkennbaren Kry-

Krystallform.

stallen erhält man es, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wobei das Silberoxyd Sauerstoff an das Eisenoxydul abgiebt; auch kommt es in der Natur schön krystallisirt in derselben Form vor.

Spratzen.

Wird reines Silber beim Zutritt der Luft erhitzt, so löst es Sauerstoffgas auf, welches beim Erkalten entweicht und entweder ein Herumspritzen des Silbers bewirkt, oder ein Heraustreiben des flüssigen Silbers durch die erstarrte Oberfläche. Bringt man einen Tiegel mit flüssigem Silber gefüllt, welches man eine halbe Stunde mit Salpeter geschmolzen hat, unter eine über Wasser umgestürzte Glocke, so kann man das sich entwickelnde Sauerstoffgas auffangen und untersuchen; es beträgt das 22fache dem Maafse nach vom Silber. Setzt man ein fremdes Metall zum Silber, z. B. 1 bis 2 p. C. Kupfer, so nimmt es keinen Sauerstoff auf. Ueberschüttet man das flüssige Silber mit Kohlenstaub, so giebt es an diesen den Sauerstoff ab und spritzt nicht beim Erkalten.

Chemische Eigenschaften des Silbers.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbindet es sich bei keiner Temperatur mit dem Sauerstoff derselben; schmilzt man es aber in Berührung mit Substanzen, zu denen das Silber eine grofse Verwandtschaft hat, z. B. mit Glas oder andern kieselsauren Verbindungen, so oxydirt es sich auf Kosten der Luft und färbt das farblose Glas gelb. Mit Salpeter und kaustischen Alkalien geschmolzen, oxydirt es sich nicht, da das Silberoxyd sich nicht mit Kali verbindet. Es zersetzt die Chlorwasserstoffsäure nur schwierig, ebenso verdünnte Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt es unter Entwickelung von schweflichter Säure. Auf die Salpetersäure wirkt es schon bei der gewöhnlichen Temperatur ein; durch Unterstützung von Wärme findet die Auflösung sehr rasch Statt, indem salpetersaures Silberoxyd gebildet wird und Stickstoffoxyd entweicht. Die Silbersalze werden durch Quecksilber und durch die Metalle, welche dieses reducirt, gefällt, indem metallisches Silber sich ausschei-

det. Bei der gewöhnlichen Temperatur werden sie durch schwefelsaures Eisenoxydul reducirt, indem Eisenoxydul zu Eisenoxyd sich oxydirt. Kocht man dagegen die Eisenoxydauflösung mit dem ausgeschiedenen Silber, so löst es sich wiederum auf, indem Eisenoxydul und Silberoxyd sich bilden. Das Silber verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Silberoxydul, Silberoxyd und Silbersuperoxyd. Die Zusammensetzung des Silberoxyds ist aus der des Chlorsilbers gefunden, und diese dadurch bestimmt, dafs man eine gewogene Menge chemisch reinen Silbers in Salpetersäure auflöste und durch Salzsäure fällte. Das Atomgewicht des Silbers beträgt demnach 1351,61, und das Silberoxyd enthält 6,89 p. C. Sauerstoff. Das Superoxyd enthält bei derselben Menge Metall noch einmal so viel, das Oxydul halb so viel Sauerstoff.

Silberoxydul.

726. Das Silberoxydul bildet sich, wenn man über citronensaures Silberoxyd bei 100° Wasserstoffgas strömen läfst; es wird dabei dunkelbraun, indem das Silberoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs abgiebt. Wasser zieht zuerst freie Säure aus. Die wässerige Auflösung des Oxydulsalzes ist dunkelbraun; erhitzt wird sie farblos, indem sich Silber ausscheidet; durch Kali wird sie schwarz gefällt. In Ammoniak ist das Salz mit brauner Farbe löslich. Die meisten Verbindungen des Silberoxyds mit vegetabilischen Säuren verhalten sich wie die Citronensäure. Setzt man zu einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd eine Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul, so wird die Flüssigkeit zuerst gelb, dann braun und zuletzt dunkelpurpurbraun; Schwefelsäure bewirkt darin einen dunkelbraunen Niederschlag. Sind die Auflösungen concentrirter, so entsteht nach sehr kurzer Zeit ein dunkelbrauner Niederschlag; sehr wahrscheinlich ist in der braunen Auflösung salpetersaures Silberoxydul enthalten.

Silberoxyd, Ȧg.

727. Silberoxyd erhält man, wenn man Kali im Ueberschufs zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt, und den graubraunen Niederschlag,

welcher Silberoxydhydrat ist, vorsichtig, bis das Wasser ausgetrieben worden ist, erwärmt. Es ist olivengrün und hat ein specifisches Gewicht von 7,143; erhitzt giebt es Sauerstoff ab, indem metallisches Silber zurückbleibt. Im Sonnenlicht entwickelt es Sauerstoffgas und wird schwarz. Von Kali und Natronhydrat wird es nicht aufgelöst, auch verbindet es sich nicht damit; in reinem Wasser ist es etwas auflöslich, wie das Bleioxyd. Die Auflösung reagirt alkalisch.

Silbersuperoxyd.

728. **Silbersuperoxyd** erhält man in schönen bestimmbaren, schwarzen, metallisch glänzenden Krystallen an der galvanischen Säule. Silbersuperoxyd und metallisches Silber erhält man an der galvanischen Säule in großer Menge, wenn man die Drähte derselben in die Enden eines dreifach gebogenen Rohres, welches man mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd gefüllt hat, hineinleitet, so daß ausgeschiedenes Silbersuperoxyd und metallisches Silber nicht mit einander in Berührung kommen können. Die Krystalle enthalten stets einen Antheil von der Säure des angewandten Silbersalzes, sind also nicht reines Superoxyd. Durch die Sauerstoffsäuren wird es zerlegt, indem Silberoxydsalze und Sauerstoff, durch Salzsäure, indem Chlorsilber und Chlor sich bilden. Erhitzt zerlegt es sich, indem Silber zurückbleibt.

Silberoxyd-Ammoniak, Knallsilber.

729. Das Silberoxyd verbindet sich mit dem Ammoniak, wenn man Silberoxyd mit wässerigem Ammoniak übergießt. Am besten erhält man aber diese Verbindung, wenn man zu einer Auflösung eines Silberoxydsalzes in Ammoniak kaustisches Kali hinzusetzt; die lösliche Ammoniakverbindung wird alsdann zerlegt, indem die Säure desselben sich mit dem Kali verbindet, und das Silberoxyd vereinigt sich in dem Augenblicke, wenn es sich ausscheidet, mit dem Ammoniak. Die Verbindung sieht schwarz aus; sie explodirt sehr heftig, selbst unter Wasser, wenn dieses gekocht wird, und bei dem geringsten Druck, indem der Wasserstoff des Ammo-

niaks mit dem Sauerstoff des Silberoxyds sich verbindet, und Wasser und Stickstoff frei werden. In der ammoniakalischen Flüssigkeit, woraus man es gefällt hat, bleibt etwas Silberoxyd-Ammoniak aufgelöst zurück; man kann es daraus beim Verdampfen derselben in Krystallen erhalten.

Silberoxyd-Bleioxyd.

730. Wenn man eine Flüssigkeit, worin ein Silber- und ein Bleisalz, und zwar letzteres im Ueberschufs vorhanden ist, mit Kali im Ueberschufs versetzt, so erhält man einen gelben Niederschlag, $\dot{A}g + 2\dot{P}b$, aus welchem durch Kali das Bleioxyd nicht ausgezogen wird.

Silberoxydsalze.

731. Silberoxyd ist eine sehr starke Basis, so dafs sie sogar die Verbindungen des Kali's und Natrons zum Theil zerlegt. Die Silbersalze sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Sie werden durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, indem sich Chlorsilber bildet. Die löslichen Verbindungen erhält man durch Auflösen des kohlensauren Silberoxyds in Säuren, die unlöslichen durch Fällung des salpetersauren Silberoxyds mit einem löslichen Salze der Säure. Die löslichen Silbersalze haben einen metallischen, sehr unangenehmen Geschmack. Mehrere Silbersalze, z. B. das salpetersaure Silberoxyd, reagiren neutral; dem Lichte ausgesetzt, werden sie zersetzt und färben sich schwarz.

Schwefelsaures,

732. Schwefelsaures Silberoxyd. Man kann es entweder durch Erhitzen des Silbers mit Schwefelsäure, oder durch Zerlegung des salpetersauren Silberoxyds mittelst schwefelsauren Kali's erhalten. Es löst sich in 88 Theilen kochenden Wassers auf und krystallisirt aus der erkalteten Auflösung heraus. Es hat die Form des wasserfreien schwefelsauren Natrons. Es löst sich leicht in Ammoniak auf. Dampft man die Auflösung bis zur Krystallisation ab, so erhält man daraus eine Ammoniakverbindung in schönen durchsichtigen Krystallen, $\dot{A}g\dddot{S} + 2NH^3$, welche sich an der Luft nicht verändern und leicht löslich in Wasser sind. Das selensaure

selensaures,

Silberoxyd hat dieselbe Krystallform und Löslichkeit, wie das schwefelsaure; es verbindet sich, wie das schwe-

felsaure, mit dem Ammoniak. Gegen Ammoniak verhält sich das chromsaure Silberoxyd auf dieselbe Weise. Alle drei Ammoniakverbindungen sind isomorph.

chromsaures,

unterschwefelsaures,

733. Unterschwefelsaures Silberoxyd ist leicht in Wasser löslich; es krystallisirt in derselben Form, wie das unterschwefelsaure Natron. Die Krystalle, $\dot{A}g\ddot{\bar{S}} + 2\dot{\bar{H}}$, verändern sich nicht an der Luft.

unterschweflichtsaures Silberoxyd.

734. Die unterschweflichte Säure hat eine sehr grofse Verwandtschaft zum Silberoxyd, so dafs, wenn man Silberoxyd zu einer neutralen Auflösung eines unterschweflichtsauren Alkali's hinzusetzt, die Hälfte des Alkali's frei wird. Versetzt man eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron allmählig mit einer Auflösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd, bis der gebildete Niederschlag sich nicht wieder auflöst, und giefst zu der filtrirten Lösung Weingeist, so scheiden sich glänzende Blättchen aus. Löst man sie in Wasser und verdampft die Lösung unter der Luftpumpe, so erhält man gröfsere Blätter, $\dot{A}g\ddot{\bar{S}} + 2\dot{N}a\ddot{\bar{S}} + 2\dot{\bar{H}}$. Versetzt man die Auflösung des unterschweflichtsauren Natrons mit einer gröfsern Menge salpetersauren Silberoxyds, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, und in Wasser sehr schwer löslich ist, $\dot{A}g\ddot{\bar{S}} + \dot{N}a\ddot{\bar{S}} + \dot{\bar{H}}$. Aus diesen Salzen wird das Silber durch Salzsäure nicht gefällt. Eine Bleiverbindung erhält man auf dieselbe Weise wie die erste Silberverbindung als einen krystallinischen, nicht leicht im Wasser löslichen Niederschlag, $\dot{P}b\ddot{\bar{S}} + 2\dot{N}a\ddot{\bar{S}}$. Setzt man zu einer Auflösung von unterschweflichtsaurem Natron schwefelsaures Kupferoxyd, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag, $3\bar{C}u\ddot{\bar{S}} + 2\dot{N}a\ddot{\bar{S}} + 5\dot{\bar{H}}$. Nach einiger Zeit wird stets das unterschweflichtsaure Silberoxyd zerlegt, indem Schwefelsilber und schwefelsaures Silberoxyd sich bilden. Es verbindet sich aufserdem mit vielen andern unterschweflichtsauren Salzen, z. B. mit unterschweflichtsaurem Kali, Ammoniak, Kalkerde, Baryterde, zu Doppelsalzen. Eine sehr verdünnte Auflösung, wenn sie auch nur $\frac{1}{32000}$ des Sal-

zes enthält, schmeckt noch süfs. Man erhält diese Doppelverbindungen gleichfalls, wenn man Chlorsilber so lange in eine Auflösung eines unterschweflichtsauren Salzes einträgt, bis sich davon nichts mehr darin auflöst; wird die Auflösung mit Alkohol versetzt, so scheiden sie sich aus. Durch Wärme werden sie zerlegt.

Salpetersaures Silberoxyd, $Ag\ddot{\ddot{N}}$.

Darstellung des reinen Salzes.

Argentum nitricum.

735. Salpetersaures Silberoxyd. Silber löst sich unter Entwickelung von Stickstoffoxyd und Wärme leicht in Salpetersäure auf. Sucht man jede Temperaturerhöhung beim Auflösen zu vermeiden, so entwickelt sich kein Stickstoffoxydgas, und das Silber löst sich dessen ungeachtet auf, sei es, dafs bei der niederen Temperatur die Salpetersäure nur zur salpetrichten Säure zersetzt werde, oder dafs das Stickstoffoxydgas auf die Salpetersäure wirkt und salpetrichte Salpetersäure erzeugt, wie dies der Fall ist, wenn man in kalte Salpetersäure Stickstoffoxyd leitet. Hat man kupferhaltiges Silber angewandt, so dampft man die Auflösung bis zur Trockne ab, und schmilzt die zurückbleibende Masse. Von Zeit zu Zeit nimmt man eine Probe heraus, die man in Ammoniak einträgt; so lange das salpetersaure Kupferoxyd noch nicht vollständig zersetzt ist, zeigt die ammoniakalische Flüssigkeit eine blaue Färbung. Findet dies nicht mehr Statt, so löst man die geschmolzene Masse in Wasser auf; das Kupferoxyd, welches eine schwächere Basis ist, als das Silberoxyd, bleibt ungelöst zurück. Beim Erkalten einer heifsen concentrirten Auflösung sondert sich das Silbersalz in durchsichtigen, farblosen Krystallen ab, welche kein Krystallisationswasser enthalten. Es löst sich in 1 Theil kalten, $\frac{1}{2}$ Theil warmen Wassers und in 4 Theilen kochenden Alkohols auf. Bei einer erhöhten Temperatur schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Für chirurgische Zwecke giefst man es in eine Form, in welcher mehrere cylindrische Löcher so angebracht sind, dafs die eine Hälfte jedes Loches, wenn die Form aus einander genommen wird, auf der einen, die andere auf der andern Seite sich

Lapis infernalis.

befindet. Die Krystalle sind unter dem Namen *Argentum nitricum*, die Stängelchen unter dem von *Lapis infernalis* oder Höllenstein bekannt. Dem Lichte, besonders dem Sonnenlichte ausgesetzt, zersetzt sich das Salz, indem es schwarz wird, Salpetersäure verdampft und Sauerstoff entweicht. Verschiedene Substanzen, mit salpetersaurem Silberoxyd bestrichen, werden daher schwarz, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt werden; ganz besonders mit animalischen Substanzen giebt salpetersaures Silberoxyd zuerst eine weiſse Verbindung, die sich aber bald zersetzt, indem sie schwarz wird.

Anwendung desselben zum Zeichnen der Zeuge.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silber in Aether gebraucht man, um die Haare schwarz zu färben, und Namen druckt oder zeichnet man mittelst salpetersauren Silberoxyds auf Zeuge, welche mit kohlensaurem Kali getränkt worden sind. Das kohlensaure Silberoxyd fällt zwischen den Fasern des Zeuges nieder. Es wird durch das Licht zerlegt, und der Name kann durch kein Auflösungsmittel, wodurch das Zeug nicht gleichfalls zerstört wird, weggenommen werden. Will man recht schnell eine groſse Anzahl von Stücken zeichnen, so läſst man den Namen in Holz schneiden, dickt das salpetersaure Silberoxyd mit einer Gummiauflösung so stark ein, daſs man eine klebrige Masse erhält, die man auf einer Unterlage ausbreitet; den Holzschnitt drückt man zuerst auf diese Masse, so daſs von ihr etwas daran kleben bleibt, und nachher auf eine mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Gummi getränkte Stelle des Zeuges, nachdem diese trocken geworden ist.

Es ätzt, ohne in die Tiefe einzudringen,

Mit einem Theil des lebenden thierischen Organismus in Berührung gebracht, zerstört es diesen sogleich und tödtet ihn, ohne weiter in die Säftemasse einzudringen; man wendet es in Stängelchen an, um das wuchernde Fleisch betupfen zu können.

geht, innerlich gegeben, in die Säftemasse über.

Innerlich gegeben ist es ein sehr starkes Arzneimittel. Die Personen, welche es gebraucht haben, erscheinen auf der ganzen Oberfläche des Körpers, welche vom Licht hat getroffen werden können, bläulich, indem

diese vom Silber herrührende Ablagerung an derselben Stelle geschieht, wo das Pigment bei den Negern sich ablagert, nämlich im *Rete Malpighii.* Diese Erscheinung ist sehr wichtig, da sie zeigt, daſs metallische Salze in die ganze Säftemasse übergehen, was durch analytische Versuche der Flüssigkeiten des thierischen Körpers gründlich zu beweisen noch nicht gelungen ist. Das salpetersaure Silberoxyd ist ein sehr gutes Mittel, um die Fäulniſs zu verhindern. Thierische Substanzen damit übergossen, verändern sich nicht weiter.

In überschüssig zugesetztem Ammoniak ist das salpetersaure Silberoxyd löslich; läſst man die Auflösung verdampfen, so erhält man farblose Krystalle, $\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}+2NH^3$.

Doppelsalze des salpetersauren Silberoxyds. Mengt man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und Cyanquecksilber mit einander, und dampft sie zur Krystallisation ab, so erhält man eine Verbindung beider Substanzen in durchsichtigen Krystallen, $2HgCy+\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}+8\dot{H}$, welche sehr wenig in kaltem Wasser löslich sind. Löst man Cyansilber in einer kochenden Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd auf, so scheidet sich beim Erkalten eine Verbindung beider in Krystallen aus, $2AgCy+\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$, welche durch Wasser zerlegt wird, indem Cyansilber zurückbleibt. Auſser einer Verbindung des salpetersauren Silberoxyds mit Cyankupfer, hat man keine ähnliche Verbindung darstellen können.

$2HgCy+\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}+8\dot{H}$.

$2AgCy+\dot{Ag}\ddot{\ddot{N}}$.

Kohlensaures, $\dot{Ag}\ddot{C}$,

736. **Kohlensaures Silberoxyd** fällt als weiſses, in Wasser unlösliches Pulver, $\dot{Ag}\ddot{C}$, nieder, wenn man das salpetersaure Silberoxyd mit kohlensaurem Natron oder Kali fällt.

essigsaures, $\dot{Ag}\bar{A}$,

737. Da **essigsaures Silberoxyd** nur in 100 Th. kaltem Wasser löslich ist, so bildet es sich, wenn man essigsaures Kupferoxyd zu einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzusetzt. Diese Bildung zeigt, wie die schwächere Säure sich mit der stärkeren Basis verbindet, wenn sie unlösliche Verbindungen damit eingeht. Wenn man salpetersaures Silber-

oxyd mit essigsaurem Kali oder Natron fällt, so erhält man es gleichfalls. In kochendem Wasser aufgelöst, krystallisirt es beim Erkalten desselben in wasserfreien Nadeln.

738. Ameisensaures Silberoxyd kann man in Krystallen erhalten, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit ameisensaurem Kali mischt; beim Trocknen fängt es schon an sich zu zersetzen. Erwärmt man die wässerige Auflösung eines ameisensauren Salzes und eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd mit einander, so scheidet sich das Silber metallisch aus, und Kohlensäure entwickelt sich.

Ameisensaures Silberoxyd.

739. Silberchlorür erhält man als einen braunen Niederschlag, wenn man eine Auflösung von Kochsalz zu der eines Silberoxydulsalzes zusetzt. Gelinde getrocknet wird er schwarz, stärker erhitzt zerlegt er sich in Silberchlorid und metallisches Silber. Durch Ammoniak und eine concentrirte Salmiakauflösung wird er auf dieselbe Weise zerlegt. Er bildet sich auch, wenn man Blattsilber mit Kupfer- oder Eisenchlorid übergiefst, bei der ersten Einwirkung.

Silberchlorür.

740. Silberchlorid. Setzt man Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches Chlormetall zu einem Silbersalze, das unterschweflichtsaure ausgenommen, so scheidet sich Chlorsilber aus. Es ist ein weifses, etwas zusammenbackendes Pulver, so dafs es ein käseähnliches Ansehen hat, und sich leicht vollständig aus der Auflösung abscheiden läfst, wenn man diese mit dem Niederschlag umrührt oder schüttelt, indem sich alsdann mit den gröfseren Massen die feinsten suspendirten Theile verbinden. Es ist in Wasser vollkommen unlöslich. Einen Theil Chlorwasserstoffsäure in 100 Milliontheilen Wasser aufgelöst, kann man noch deutlich erkennen. Erhitzt schmilzt es bei ungefähr 260° zu einer gelblichen Flüssigkeit; wiederum erkaltet, gesteht es zu einer krystallinischen Masse, welche sich schneiden läfst und dem

Silberchlorid, Ag Gl.

Hornsilber.

Horn ähnlich ist. Es ist nicht flüchtig. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es aufgelöst; beim Verdampfen derselben krystallisirt es aus der Auflösung in Octaëdern. Durch Wasser wird es aus dieser Auflösung gefällt. Von einer verdünnten Auflösung von kaustischem Kali wird es nicht merklich zersetzt, von einer sehr concentrirten aber vollständig, wenn man es eine Zeit lang damit kocht. Durch Zink und Eisen wird es leicht reducirt, wenn man es damit in Berührung bringt und mit angesäuertem Wasser übergiefst, indem sich metallisches Silber bildet. Man kann auf diese Weise Chlorsilber vom Porcellantiegel, worin man es geschmolzen hat, und aus welchem es sehr schwer herauszubringen ist, leicht ablösen.

Zerlegung desselben durch das Licht.

Silberchlorid zerlegt sich beim Zutritt des Lichts; es wird zuerst violett und zuletzt schwarz, Silberchlorür bleibt zurück; ist es vollkommen getrocknet und in einem verschlossenen Rohr, so entwickelt sich dabei Chlor; ist es feucht oder mit Wasser bedeckt, so kann auch dieses zerlegt werden, indem sich Chlorwasserstoffsäure und Sauerstoffgas bilden. Man hat diese Eigenschaft benutzt, um die Bilder der *Camera obscura* zu fixiren, und es gelingt dies in der That auf eine überraschende Weise, wenn man die Zeichnung auf ein mit Chlorsilber überzogenes Papier fallen läfst, welches man bereitet, indem man Papier mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd tränkt und durch eine Kochsalzauflösung zieht. Da auf diese Weise die hellen Theile des Bildes dunkel und die dunklen hell erscheinen, so mufs man von dem erhaltenen Bilde in der Camera obscura ein zweites Bild auf Chlorsilberpapier erzeugen. Schützt man das Silberchlorid vor dem Lichte, so wird es nicht im Mindesten zerlegt, z. B. wenn man es in Papier einschlägt und in eine Schublade legt. Legt man ein Gewebe dicht auf das Chlorsilberpapier, so erhält man eine genaue Abzeichnung desselben. Silberchlorid in einer concentrirten Auflösung von Chlornatrium kochend aufgelöst, scheidet sich damit verbunden in Krystallen aus, welche

vom Wasser zerlegt werden. Vom wässerigen Ammoniak wird das Silberchlorid leicht aufgelöst; beim Verdampfen des Ammoniaks krystallisirt es aus der Flüssigkeit in Octaëdern. Aus der heifsen Auflösung des Silberchlorids im Ammoniak kann man eine Verbindung desselben mit Ammoniak in Krystallen erhalten, wenn man die Auflösung in einer verschlossenen Flasche vornimmt und diese darauf erkalten läfst. Im pulverförmigen Zustande erhält man eine Verbindung von Ammoniak mit Chlorsilber, $Ag Gl + 3NH^3$, wenn man Ammoniak zu Chlorsilber leitet.

Silberchlorid-Ammoniak.

Löst man Silberchlorid in einer Auflösung von Cyankalium auf, so erhält man beim Erkalten derselben eine Doppelverbindung.

741. Silberbromid ist dem Chlorsilber in seinen Eigenschaften sehr ähnlich. Es kommt in der Natur krystallisirt vor. Auch mit Silberchlorid kommt das Bromsilber in Chili häufig, mit gediegenem Silber verwachsen, vor.

Silberbromid, Ag Br.

742. Silberjodid ist im Wasser unlöslich. Es ist blafsgelb, wird nur sehr langsam durchs Licht zersetzt, und ist nur in 2500 Theilen Ammoniak von 0,960 spec. Gewicht auflöslich. Es kommt in Mexico als Mineral vor. Es schmilzt sehr leicht; in einer kochenden Auflösung von Jodkalium und andern Jodmetallen löst es sich auf. Mit Jodkalium erhält man es aus einer solchen Auflösung in zwei Verhältnissen verbunden: bei überschüssigem Jodkalium besteht die Verbindung aus 2 Atomen Jodkalium und 1 Atom Jodsilber, $2KJ + AgJ$, bei überschüssigem Jodsilber aus gelblichen Atomen, $KJ + AgJ$.

Silberjodid, Ag J.

743. Silbercyanid fällt als weifses Pulver nieder, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd Cyanwasserstoffsäure hinzusetzt; es ist im Wasser in Salpetersäure und mehreren andern verdünnten Säuren unlöslich. Von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff wird es zersetzt. In Ammoniak ist es leicht löslich; eben so in den Auflösungen von Cyankalium, Cyannatrium, Cyan-

Silbercyanid, Ag Gy.

wasserstoff-Ammoniak, Cyancalcium, Cyanbarium und Cyanstrontium, indem es sich damit verbindet. Die unlöslichen Silbercyanidverbindungen erhält man, wenn man die löslichen Oxydsalze des Metalls, wovon man die Verbindungen darstellen will, mit einer Auflösung von Kaliumsilbercyanid fällt. Läfst man eine Auflösung von Kaliumsilbercyanid langsam verdampfen, so erhält man die Verbindung in Octaëdern krystallisirt, $K\text{Cy}+Ag\text{Cy}$.

Schwefelsilber, Silberglanz, AgS.

744. Schwefelsilber. Schwefel und Silber verbinden sich leicht, wenn man beide Substanzen zusammenschmilzt; der überschüssige Schwefel entweicht, und wenn man die Temperatur steigert, so schmilzt das Schwefelsilber; erkaltet erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es löst sich in jedem Verhältnifs im Silber auf, ist etwas dehnbar und läfst sich prägen. Dieselbe Verbindung kommt in der Natur unter dem Namen *Silberglanz* und *Glaserz* vor. Zuweilen findet man sie in Octaëdern mit den secundären Flächen desselben krystallisirt. Sie hat dieselbe Krystallform, wie das künstlich dargestellte Halb-Schwefelkupfer, und in den zahlreichen Verbindungen, die in der Natur vorkommen, in den Fahlerzen z. B., verhält sie sich wie eine dem Halb-Schwefelkupfer isomorphe Substanz. Ob hieraus die Folgerung gezogen werden darf, dafs das Silberoxyd und das Natriumoxyd, welches mit demselben isomorph ist, aus 2 Atomen Metall und 1 Atom Sauerstoff besteht, wofür beim Silber auch die Wärmecapacität spricht, kann durch weitere Versuche erst ermittelt werden. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Silbersalze mit Schwefelwasserstoff zerlegt, als schwarzes Pulver. Polirtes Silber zerlegt den Schwefelwasserstoff, indem es schwarz anläuft, wobei sich Schwefelsilber bildet und der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs gewöhnlich auf Kosten der atmosphärischen Luft sich oxydirt. Es ist in dieser Hinsicht sehr empfindlich, so dafs wenn Personen, in deren Ausdünstungen sich eine geringe Menge Schwefelwasserstoffgas befindet, Silber an ihrem Körper tragen,

dieses bald geschwärzt wird. Dasselbe findet Statt mit silbernen Geräthschaften in einem Zimmer, dessen Luft nur wenig Schwefelwasserstoffgas enthält, und mit silbernen Löffeln, wenn man sie mit verdorbenen animalischen Nahrungsmitteln in Berührung bringt, z. B. mit verfaulten Eiern, verfaulten Fischen oder Weichthieren. Zuerst zeigt sich eine gelbe, dann eine schwarze Farbe; mit geschlämmter Kreide kann man die weifse Farbe und die Politur wiederherstellen. Es hat grofse Verwandtschaft zu Schwefelantimon, Schwefelarsenik und andern Schwefelmetallen, gegen die es sich als starke Basis verhält. Die ausgezeichnetsten Verbindungen dieser Art kommen in der Natur vor (s. u. §. 748.); auf nassem Wege erhält man sie als in Wasser unlösliche Niederschläge.

Silber, mit Zweifach-Schwefelkalium geschmolzen, löst sich darin auf. Uebergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleibt das Schwefelsilber ungelöst zurück.

Kohlensilber.

745. Kohlensilber. Kohle und Silber verbinden sich, wenn man dünnes Silberblech, mit Kohlenpulver gemengt, bis zum Schmelzen erhitzt, am leichtesten, wenn man Verbindungen von Silberoxyd mit vegetabilischen Säuren beim Ausschlufs der Luft glüht. Es gleicht dem Ansehn nach dem reinen Silber. In Salpetersäure löst es sich unter Abscheidung von Kohle.

Phosphorsilber.

746. Phosphor mit Silber verbunden erhält man, wenn man beide Substanzen mit einander schmilzt, beim Erkalten als weifse krystallinische Masse.

Legirungen des Silbers.

747. Es giebt wenig Metalle, mit denen sich das Silber durch Zusammenschmelzen nicht verbinden liefse. Die Legirungen mit Kupfer, womit es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen läfst, sind am wichtigsten.

Vorkommen des Silbers.

748. Das Silber kommt ganz auf denselben Lagerstätten, wie das Blei, und sehr häufig im Bleiglanz selbst vor. Die verbreitetsten Erze sind: das Schwefelsilber, welches man *Glaserz*, *Silberglanz* nennt, die Verbindungen des Schwefelsilbers mit Schwefelantimon und Schwefelarsenik, und die Doppelschwefelsalze. Eine Verbindung des Schwe-

felsilbers mit Schwefelblei ist nicht bekannt; ob das Silber, welches im Bleiglanz als Schwefelsilber enthalten ist, mit andern Schwefelmetallen vereinigt ist, hat man noch nicht ermittelt. Zuweilen beobachtet man auf Bleiglanzgängen neben dem Bleiglanz Rothgültigerz und Fahlerz, und Antimon und Arsenik im Abstrich beim Abtreiben des Blei's, das man aus dem silberhaltigen Bleiglanz erhalten hat, welches auf das dem Bleiglanz beigemengte Rothgültigerz und Fahlerz schliefsen läfst. In den durch Luft und Wasser zersetzten Theilen der Gänge findet man das Silber gediegen, als reines Metall, und die Schwefelmetalle, mit denen das Schwefelsilber vorkam und in gröfserer Tiefe noch vorkommt, sind oxydirt und gröfstentheils fortgewaschen; häufig mag auch das Silber sich oxydirt haben und auf ähnliche Weise, wie das Kupfer, reducirt sein, denn sonst kann man sich nicht gut erklären, wie eine Silbermasse von 560 Pfund, welche man zu Kongsberg in Norwegen fand, und Massen von ähnlicher Gröfse sich gebildet haben. Das Schwefelsilber kommt in verschiedenen Verhältnissen mit dem Schwefelantimon, SbS^3, oder Schwefelarsenik, AsS^3, verbunden vor; am häufigsten kommt das dunkle und lichte Rothgültigerz, $3AgS + SbS^3$, vor. Die Krystallform ist zuweilen sehr gut bestimmbar, sie ist ein Rhomboëder; das dunkle ist cochenilleroth, von 5,7 bis 5,8 spec. Gewicht, das lichte karmoisinroth, von 5,4 bis 5,6 spec. Gewicht.

Rothgültigerz.

Sprödglaserz. Das *Sprödglaserz*, $6AgS + \substack{SbS^3 \\ AsS^3}$, ist eisenschwarz, von 6,2 bis 6,3 spec. Gewicht und krystallisirt in Prismen.

Polybasit. Der *Polybasit*, $\left(9CuS + \substack{SbS^3 \\ AsS^3}\right) + 4\left(9AgS + \substack{SbS^3 \\ AsS^3}\right)$ oder $9\,\substack{CuS \\ AgS} + \substack{SbS^3 \\ AsS^3}$, ist eisenschwarz, in dünnen Splittern blutroth durchscheinend, krystallisirt in regulären sechsseitigen Tafeln von 6,2 spec. Gewicht; er ist durch die Krystallform vom Sprödglaserz zu unterscheiden. Der

Miargyrit. *Miargyrit*, $AgS + SbS^3$, von 5,33 spec. Gewicht, kommt

krystallisirt vor. Den *Silberkupferglanz*, eine Verbindung von Halb-Schwefelkupfer und Schwefelsilber, $\text{Gu}S + AgS$, findet man nicht selten in Sibirien. Das *Silberspiefsglanzerz*, $2Ag + Sb$ oder $3Ag + Sb$, und das *Hornsilber* (Chlorsilber) sind bei uns selten; das letztere ist in Mexico bei San Luis Potosi häufig. Auch Bromsilber kommt dort bei San Onofre in so grofser Quantität vor, dafs es verschmolzen wird. Die *Fahlerze* $\left(4\frac{ZnS}{FeS} + \frac{SbS^3}{AsS^3}\right) + 2\left(4\frac{AgS}{\text{Gu}S} + \frac{SbS^3}{AsS^3}\right)$ sind Doppelverbindungen, in denen Schwefelarsenik und Schwefelspiefsglanz die Säure, Schwefelzink und Schwefeleisen die eine Basis, und Schwefelsilber und Halb-Schwefelkupfer die andere Basis sind; sie sind stahlgrau, von 4,36 bis 4,89 spec. Gewicht, und krystallisiren in Tetraëdern mit den secundären Formen desselben.

Gewinnung des Silbers im Grofsen.

749. Sehr reiche Silbererze, reine Stücke von gediegenem Silber, Rothgültigerz u. s. w., werden beim Treiben zum Blei, wenn es geschmolzen ist, zugesetzt; das Silber löst sich im Blei auf. Kommt das Silber mit Blei vor, oder mit so viel Kupfer, dafs dessen Gewinnung vortheilhaft ist, so erhält man durch die schon angeführten Blei- oder Kupferschmelzprocesse silberhaltiges Blei oder einen silberhaltigen Kupferstein, aus dem man entweder vermittelst Blei, z. B. durch den Saigerungsprocefs, oder durch Amalgamation das Silber gewinnt. Kommt mit dem Silber kein Blei und nur wenig Kupfer vor, so gewinnt man es durch den Amalgamationsprocefs nach Art des Freiberger oder des Amerikanischen; bei dem letzteren gebraucht man nur höchst wenig Brennmaterial, bei dem ersteren viel weniger, als wenn man das Silber durch Schmelzen der Erze gewinnen wollte. Auch kann man durch einen Schmelzprocefs das Silber im Rohstein (s. oben §. 664.) concentriren und vermittelst Blei daraus gewinnen. Die silberreichen Gegenden von Amerika haben nur so wenig Brennmaterial, dafs aus den Silbererzen, welche dort der Amalgamation unterworfen wer-

den, nur durch diesen Procefs das Silber vortheilhaft zu gewinnen ist. Die Amalgamation zu Freiberg kann man am leichtesten studiren, sie mufs daher zuerst angeführt werden.

Theorie des Amalgamationsprocesses zu Freiberg.

750. Erhitzt man Schwefelsilber oder die Schwefelsalze desselben mit schwefelsaurem Kupferoxyd, so schmilzt das Gemenge noch vor der Rothglühhitze und zersetzt sich zugleich, indem schwefelsaures Silberoxyd und schweflichte Säure sich bilden. Auf dieselbe Weise verhält sich Schwefelkupfer zu schwefelsaurem Kupferoxyd, wobei nach der Quantität des Schwefelkupfers und nach der Temperatur Kupfer, Kupferoxydul, Kupferoxyd, basisch schwefelsaures Kupferoxyd u. s. w. gebildet werden können. Dieselbe Oxydation bewirkt das schwefelsaure Eisenoxydul; Antimon und Arsenik oxydiren sich gleichfalls auf Kosten der Schwefelsäure. Zieht man die silberhaltige geschmolzene Masse mit Wasser aus, so enthält die Auflösung schwefelsaures Silberoxyd, und ein Theil des Silbers bleibt metallisch zurück, unstreitig durch Kupferoxydul reducirt; denn Silber in Stücken schmilzt mit schwefelsaurem Kupferoxyd zusammen, indem schwefelsaures Silberoxyd gebildet wird; beim Ausziehen der geschmolzenen Masse mit Wasser und Säuren bleibt aber ein Theil des Silbers in fein vertheiltem Zustande zurück. Schwefelsaures Kupferoxyd oder Eisenoxydul schmelzen, mit Kochsalz gemengt, noch vor der Rothglühhitze. Setzt man Schwefelsilber oder Verbindungen desselben zu dem Gemenge, so entwickelt sich schweflichte Säure, indem die Oxydation der mit dem Silber verbundenen Substanzen auf Kosten der Schwefelsäure Statt findet. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so erhält man Chlorsilber, schwefelsaures Natron, Kupferchlorür oder Eisenoxyd u. s. w. Geschieht das Erhitzen beim Zutritt der Luft, so wird so viel Sauerstoff daraus aufgenommen, dafs die höheren Chlor- und Oxydationsstufen gebildet werden, und findet es durch eine Flamme Statt, so wird Chlorwasserstoffsäure gebildet, in-

dem das Wassergas der Flamme zersetzt wird und der Sauerstoff derselben sich mit den Metallen, der Wasserstoff mit dem Chlor verbindet.

Legt man Chlorsilber auf ein Stückchen Eisen, und übergiefst beide mit Wasser, so bildet sich Eisenchlorür, welches sich auflöst, und das Silber bleibt metallisch zurück. Rührt man das auf diese Weise in lockerem Zustande ausgeschiedene Silber mit Quecksilber an, so verbindet es sich rasch damit, und die feste Verbindung, das Amalgam, mengt sich mit überschüssig zugesetztem Quecksilber zu einem Brei, wegen der grofsen Adhäsion des Quecksilbers zum Amalgam; vermittelst Ausdrücken durch Leder kann man das Amalgam vom flüssigen Quecksilber trennen, und durch Glühen kann man aus dem Amalgam, indem das Quecksilber ausgetrieben wird, das Silber rein erhalten.

Die Beschickung.

751. Die Erze, aus welchen man durch die Amalgamation das Silber gewinnt, sind Glaserz, Rothgültigerz, Sprödglaserz u. s. w. Sie enthalten chemisch gebunden oder beigemengt Schwefelsilber, Schwefelantimon, Schwefelarsenik, Schwefelzink u. s. w. Sie dürfen nicht mehr als 5 p. C. Blei und 1 p. C. Kupfer enthalten, weil das Blei und das Kupfer sich wie das Silber mit dem Quecksilber verbinden, die Trennung des Amalgams hindern, und das Kupfer verloren gehen würde; gewöhnlich enthalten die Erze weniger. Da die Erze der verschiedenen Gruben, welche amalgamirt werden, im Durchschnitt 6 bis 7 Loth Silber im Centner der Beschickung enthalten, so mengt man die Erze, von denen einige 2, andere 50 Loth enthalten, um einen gleichmäfsigen Gang beobachten zu können, so mit einander, dafs jede Post, welche man verarbeitet, jenen mittleren Gehalt hat. Damit eine hinreichende Menge an schwefelsaurem Eisenoxydul sich bildet, mufs das Erz die nöthige Menge Schwefelkies enthalten, oder man setzt Schwefelkies hinzu, und zwar so viel, dafs, wenn man eine Probe des Gemenges mit

36*

Flufsmitteln in einem Tiegel schmilzt, man einen Rohstein, welcher 30 bis 35 p. C. vom Erz beträgt, erhält; bekommt man weniger, so mufs man zum Erz so viel schwefelkieshaltige Erze hinzusetzen, bis das Gemenge 30 p. C. Rohstein giebt. Kann man keine silberhaltigen Kiese oder Rohstein erhalten, so setzt man Eisenvitriol zu. Zu 100 Th. Erz werden 10 bis 12 Th. Kochsalz gesetzt und innig damit gemengt.

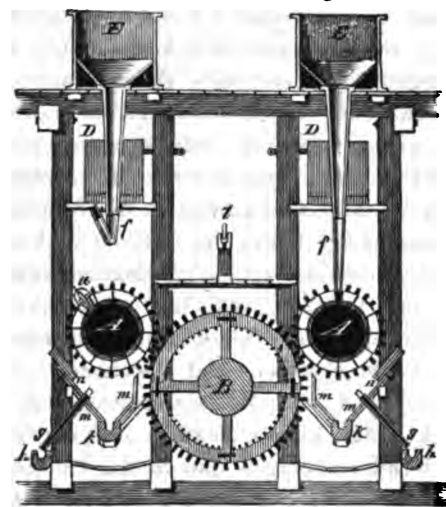
Das Rösten.

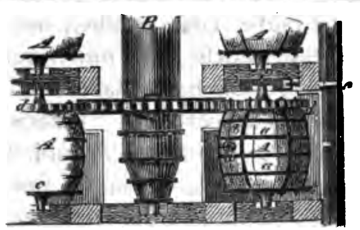
752. Das Gemenge von Kochsalz und Erz wird in einem Flammenofen geröstet. Wenn eine Quantität fertig und aus dem Ofen herausgenommen ist, so läfst man durch eine Oeffnung in dem Gewölbe des Ofens eine neue hineinfallen; der Ofen darf dann nur schwach dunkelroth glühen. Zuerst geht die Feuchtigkeit fort, dann vertheilt man die Masse so sorgfältig, als möglich, und breitet sie auf der Sohle des Ofens aus. Die Hitze wird nach und nach verstärkt bis zum Rothglühen, wobei der Oxydationsprozefs eintritt, schweflichte Säure entwickelt sich, und nach 4 Stunden ist diese nicht mehr bemerkbar. Man steigert dann die Hitze, Dämpfe von Eisenchlorid, Chlorwasserstoffsäure und schweflichter Säure entwickeln sich, indem die Chlorverbindungen durch die wassergas- und sauerstoffhaltige Flamme zersetzt werden, und in $\frac{3}{4}$ Stunden ist die Gutröstung (so nennt man diesen Theil der Röstung) vollendet. Eine längere Fortsetzung derselben, bei welcher sich dieselben Dämpfe entwickeln, ist zwecklos, da alles Silber schon in Chlorsilber umgeändert ist, und kann schädlich werden, indem das Chlorsilber durch starke Basen zersetzt werden kann. Da der Zug Erztheile mit sich fortreifst, so geht derselbe aus dem Flammenofen in Kammern, und daraus in den Schornstein; der Staub, welcher sich in den Kammern absetzt, wird zum rohen Erz wieder hinzugeben. Das geröstete Erz wirft man, nachdem es kalt geworden ist, zuerst auf ein grobes Sieb, um beigemengte Steine abzusondern, dann auf ein feines Sieb, welches fortdauernd in Bewegung erhalten wird. Was

nicht durch das feine Sieb hindurchgeht, wird mit 2 p. C. Kochsalz gemengt und noch einmal geröstet; was hindurchgeht, wird auf einer Mühle, welche ganz dieselbe Einrichtung wie eine gut eingerichtete Mehlmühle hat, unter Granitsteinen gemahlen, darauf gebeutelt und in die Kasten *E* (Füllkasten) geschüttet, wovon jeder mit 10 Centnern gefüllt wird, welches die für jedes Amalgamirfafs bestimmte Menge ist.

Die Amalgamation.

753. Die Fässer *A* werden aus Holz gemacht und mit eisernen Reifen *a* gebunden. Die Böden der Fässer sind auf beiden Seiten mit eisernen Scheiben belegt, die durch sechs eiserne Schienen *b*, welche mit Schrauben angezogen werden können, zusammengehalten werden; an die Scheiben sind die Zapfen *i* angegossen, und an eine derselben *d* die Zähne, in die das Rad der Welle *B* eingreift, welche durch Wasser- oder Dampfkraft in Bewegung gesetzt wird. Um das Fafs zu füllen, wird die Verbindung mit der Welle aufgehoben, indem man mit der Schraube *c* die Zapfenunterlage, welche auf ihrer Unterlage beweglich ist, so lange fortrückt, bis die Zähne der Räder nicht mehr in einander greifen. Der Spund *u* wird herausgenommen, in das Spundloch und unter den Hahn





des Wasserkastens *D* ein Rohr gestellt, und das Fafs mit 3 Ctr. Wasser gefüllt; darauf nimmt man das Rohr weg, wickelt den mit dem Füllkasten *E* in Verbindung stehenden Schlauch *f* ab, steckt das Ende desselben in das Spundloch, und läfst das gebeutelte Erz hineinlaufen. Dann schüttet man 1 Ctr. Eisenplatten von 2 Zoll Länge und Breite und 1 Zoll Dicke hinein. Ist der Spund wieder eingeschlagen, so schraubt man das Fafs in seine vorige Lage, und läfst es langsam 2 Stunden lang sich um seine Axe drehen. Man untersucht darauf die Masse; läfst sich diese in den Händen kneten, so ist sie gut; ist sie zu flüssig, so setzt man gebeuteltes Erz, ist sie zu bröckelig, Wasser hinzu. Hat die Masse die gehörige Consistenz, so setzt man 5 Ctr. Quecksilber für jedes Fafs hinzu, welches man durch die Rinne *t* aus einem Gefäfs, vermittelst eines Rohrs, dessen unteres Ende in das Spundloch geht, hineinfliefsen lassen kann, oder das man mit eisernen Gefäfsen einfüllt. Die Fässer läfst man nun 20 Stunden ununterbrochen rascher umdrehen, so dafs sie 20 bis 22 Umgänge in der Minute machen; die Temperatur steigt dabei um 5 bis 9°. Um das Quecksilber aus dem dicken Brei auszuscheiden, füllt man das Gefäfs ganz mit Wasser, und läfst es 8 bis 9 Umgänge in der Minute machen. Wenn nach 2 Stunden aus dem dünnen Brei Quecksilber und Amalgam sich gesondert haben, so wird das Fafs vermittelst der Schraube *c* ausgerückt, der kleine Spund, welcher in dem grofsen steckt, herausgeschlagen und in das Spundloch das eine Ansatzrohr eines Schlauchs gesteckt, welches durch eine Klemmschraube zugeschroben ist. Das Fafs wird dann mit dem Spundloche nach unten gekehrt, das andere Ansatzrohr des Schlauchs in das Rohr *g* gesteckt und die Schraube losgeschroben. Quecksilber und Amalgam fliefsen alsdann in die Rinne *h*, und daraus in einen gemeinschaftlichen Behälter, worin sie noch mit Wasser gewaschen werden. Bemerkt der Arbeiter, welcher den Schlauch in der Hand hält, dafs die breiige Masse kommt, so schraubt er den Schlauch zu, stellt

dann das Faſs mit dem Spundloche nach oben, schlägt den groſsen Spund los, und dreht das Faſs so, daſs der Brei durch die Rinne *k* in groſse Bottiche, welche unter dem Amalgamirraum stehen, abflieſst, das Eisen aber zurückbleibt. Zu dem Eisen, welches sich aufgelöst hat, und von welchem jedesmal ungefähr $1\frac{3}{4}$ Pfund verbraucht werden, setzt man nach 14 Operationen 22 Pfund frisches Eisen hinzu.

Chemischer Proceſs derselben.

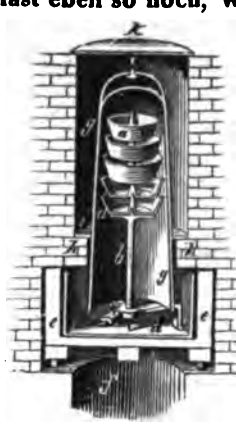
754. Die gerösteten Erze, wenn sie in die Fässer kommen, enthalten hauptsächlich Eisenoxyd und andere Oxyde, und 12 bis 15 p. C. an Verbindungen, welche sich in dem zugesetzten Wasser auflösen: schwefelsaures Natron, Chlornatrium, Chlormangan, Eisenchlorid, Eisenchlorür, Kupferchlorür, Chlorblei und andere Chlorverbindungen, und das Silber als Chlorsilber. Kupferchlorür und Chlorsilber lösen sich nämlich in der Kochsalzauflösung auf. Beim Umgehen mit bloſsem Eisen wird Eisenchlorid zu Eisenchlorür reducirt, indem das Eisen sich mit Chlor verbindet, und das Silber metallisch ausgeschieden. Würde man sogleich Quecksilber zusetzen, so würde sich, indem dadurch ein Theil des Eisenchlorids zu Chlorür zersetzt wird, Quecksilberchlorür bilden, welches nicht durch Eisen reducirt wird und es würde ein groſser Verlust an Quecksilber herbeigeführt. Setzt man, nachdem die durch Quecksilber zersetzbaren Chloride durch Eisen zerlegt worden sind, dann Quecksilber hinzu, so nimmt das Quecksilber das Silber auf, und zugleich auch das Kupfer, und bildet damit das Amalgam. Ist Blei in den Erzen vorhanden, so wirkt es nur schädlich, wenn es metallisch ausgeschieden wird; es verbindet sich mit dem Quecksilber, das Bleiamalgam oxydirt sich leicht, und diese Oxydhaut hängt sich an die Erztheile und Wände der Tonnen an, so daſs man dadurch bedeutend an Silberamalgam, welches daran haften bleibt, verliert.

Den Verlust durch Blei ersieht man am besten aus dem Amalgam, welches man erhält, wenn der Brei in den Bottichen verwaschen wird. Der Brei wird zu die-

sem Endzweck mit Wasser verdünnt, und durch eine Stange, woran unten ein Rahmen befestigt ist, in fortdauernder Bewegung erhalten. Der Rahmen geht nicht ganz bis auf den Boden des Bottichs, auf welchen sich also das noch im Brei suspendirte Amalgam absetzen kann. Wird dieses Amalgam destillirt und der Rückstand geschmolzen, so erhält man eine Legirung, welche aus Blei, Kupfer und Silber besteht, vom letztern aber nur 12 bis höchstens 30 p. C. enthält. Diese Legirung (das Waschbottichmetall) wird in kleinen Quantitäten dem Tellersilber zugesetzt und mit diesem gemeinschaftlch raffinirt.

Destillation des Amalgams.

755. Aus dem Behälter, in welchen das Amalgam aus den Fässern geleitet wird, läfst man es vermittelst eines Schlauchs in Zwillichbeutel abfliefsen, drückt diese sehr stark, damit alles flüssige Quecksilber so viel als möglich ausgeprefst wird, und scheidet alsdann das Quecksilber durch Destillation ab. Man legt das Amalgam nämlich auf gufseiserne Teller *a*, wovon der eine auf die Tille des andern, und der letzte auf die der schmiedeisernen Stange *b* gesteckt wird, welche in einem Dreifufs befestigt ist. Der Dreifufs steht in einem runden eisernen Gefäfs *d*, und dieses in einem vierkantigen hölzernen Kasten *e*, in dessen Boden zwei Röhren befestigt sind. Die obere Oeffnung der einen ist fast eben so hoch, wie die Oberfläche des Kastens; durch



diese läuft fortdauernd das erhitzte Wasser in ein unterstehendes Gefäfs ab, indem durch ein Zuleitungsrohr eben so viel kaltes in den Holzkasten *e* zufliefst. Die der andern ist etwas höher als der Boden und mit einem Spunde versehen; wenn man diesen öffnet, so fliefst das Wasser aus dem Kasten *e*, und indem man das eiserne Gefäfs etwas neigt, aus diesem zugleich fast ganz ab, so dafs man das darin angesammelte Quecksilber leicht herausnehmen kann.

Es wird wieder zur Amalgamation angewendet und enthält ungefähr noch 1 p. C. Silber.

Hat man das Amalgam auf die Teller gelegt, so läfst man die Glocke *g*, an welche oben ein Ring angeschmolzen ist, so weit herunter, dafs sie auf dem Dreifufs ruht, also ins Wasser hineingeht, und folglich vollständig dadurch abgesperrt ist. Auf den gemauerten Vorsprung *h* legt man einen eisernen Ring *i*, und verschliefst die vorn befindliche Thür, welche inwendig dick mit Thon überkleidet ist. Den schachtförmigen Raum zwischen dem Mauerwerk und der Glocke füllt man mit glühenden und todten Kohlen, und läfst dann den Deckel *k*, in welchem für den Zug ein Loch angebracht ist, herunter; in der Hinterwand sind gleichfalls für den Zug zwei Löcher. Ist die Temperatur hinreichend gestiegen, so entwickeln sich vom Amalgam Quecksilberdämpfe, welche nur nach unten entweichen können und durch das Wasser erkaltet werden. Das flüssige Quecksilber sammelt sich auf dem Boden des eisernen Kastens; um diesen gehörig kalt zu erhalten, fliefst fortdauernd kaltes Wasser in den hölzernen Kasten, und das warme Wasser durch das Rohr ab.

Raffiniren des Amalgamirsilbers.

Das Rohschmelzen.

756. Um das Silber von fremden Bestandtheilen, aufser Kupfer, zu reinigen, wird es zuerst in grofsen Graphittiegeln eingeschmolzen, wobei ein Theil der Beimengungen des Silbers, im oxydirten Zustande als Schlacke, auf der Oberfläche des flüssigen Silbers sich ansammelt;

Das Raffinirschmelzen.

dann wird es in kleinen Tiegeln, welche der Luft mehr Zutritt gestatten, geschmolzen, und mit diesem Schmelzen fährt man, indem man den Luftzutritt und die Temperatur gehörig berücksichtigt, so lange fort, bis keine fremden Bestandtheile aus der flüssigen Masse sich mehr ausscheiden. Die flüssige Masse wird dabei von Zeit zu Zeit mit Gestübe beschüttet, woran die sich aussondernden Substanzen anhaften, welche man dann bequem aus dem Tiegel herausnehmen kann.

Das Gutschmelzen.

Der Inhalt mehrerer Tiegel wird alsdann zusammengeschmolzen, um eine gröfsere Menge Silber von gleichem Gehalt in den Han-

del bringen zu können. Dieses Silber (Raffinatsilber) enthält in 16 Th. 11 bis 12 Th. Silber und 4 bis 5 Th. Kupfer, und nur eine sehr geringe Menge anderer Metalle.

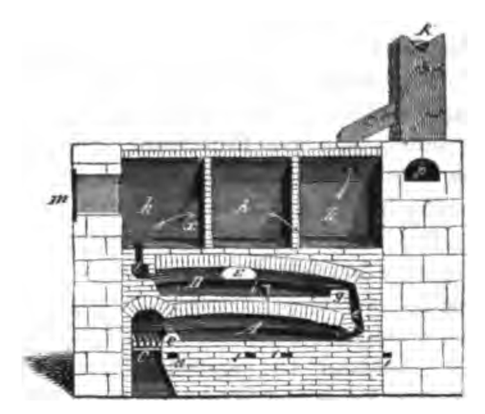
Benutzung der Amalgamirlauge.

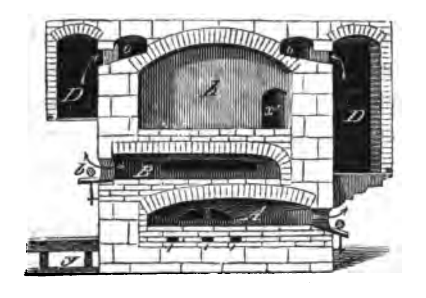
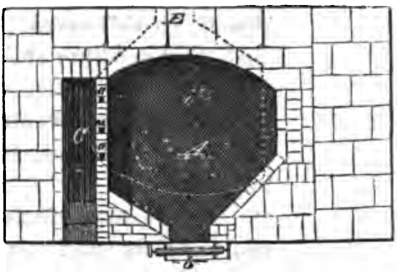
757. Die ausgewaschenen Rückstände von der Amalgamation läfst man sich absetzen, dampft die klare Flüssigkeit ein, und gewinnt aus der concentrirten Lösung ungefähr auf ähnliche Weise wie beim Verarbeiten der Salzsoolenmutterlauge, Glaubersalz und Kochsalz. Die Mutterlauge zersetzt man mit gelöschtem Kalk, und den getrockneten Niederschlag wendet man als Düngsalz an; er besteht hauptsächlich aus Gyps und enthält aufserdem bis zu 11 p. C. Manganoxydhydrat.

Bei diesem Procefs verliert man nur 5 bis 9 p. C. vom Silbergehalt der Erze, und 3 p. C. vom zugesetzten Quecksilber.

Amalgamationsverfahren im Mannsfeldischen.

758. Im Mannsfeldischen wird der Kupferstein, welcher aus Schwefeleisen, Schwefelkupfer, Schwefelsilber und andern Schwefelmetallen (s. oben §. 664.) besteht, um ihn durch Quecksilber zu entsilbern, nachdem er gepocht und gesiebt worden ist, auf einer Mühle, welche der gut eingerichteten Getreidemühle ähnlich ist, fein gemahlen und geröstet. Die Flammenöfen zum Rösten sind Doppelöfen, welche den englischen Röstöfen sehr ähnlich sind und bei denen man, da sie vor Kurzem er-



baut sind, die bisherigen Erfahrungen zweckmäſsig benutzt hat. Der gemahlene Stein wird durch die Oeffnung *E* eingetragen, und wenn die Röstung des im unteren Ofen *A* befindlichen Erzes vollendet ist, in diesen durch die Oeffnung *i* heruntergestürzt, welche man darauf verschlieſst und neues Erz einträgt. Die Flamme des Brennmaterials, welches auf dem Rost *C* liegt, verbreitet sich zuerst in den unteren Ofen, und dann durch den Kanal *e* in den oberen Ofen *B*; durch die Oeffnung *l* gehen die heiſsen Gasarten in die Kammern *h*, in welchen sie den Röststaub, den sie mit sich fortreiſsen, absetzen, und entweichen dann durch den Schornstein *k*. Um die Oxydation zu befördern, strömt von auſsen durch den Kanal *a* Luft unter die Brücke *c* und durch die Löcher *aaa* in den Ofen. Das Umrühren des Erzes geschieht vermittelst Harken, welche auf den Rollen *b* liegen. Die Gasarten, welche beim Rösten sich entwickeln und aus den Oeffnungen *E* entweichen, werden durch die Luft, welche durch den Mantel *D* in die Kanäle *o* und *p* und von hier in den erhitzten Schornstein strömt, fortgeführt, so daſs sie dem Arbeiter nicht nachtheilig werden können.

Beim Rösten oxydirt sich der gröſste Theil des Kupfersteins, ein Theil des Schwefels verbindet sich mit Sauerstoff zu schweflichter Säure, welche entweicht, ein anderer zu Schwefelsäure, welche mit einem Theil Kupferoxyd oder Eisenoxydul verbunden zurückbleibt; durch

Wasser kann man diese Verbindungen ausziehen, und durch Abschlämmen $\frac{3}{4}$ des Silbergehaltes des Steins als metallisches Silber absondern. Welche chemische Zersetzung des gebildeten Gemenges von Schwefelsilber und schwefelsaurem Kupferoxyd beim weiter fortgesetzten Rösten Statt findet, ist schon oben (§. 750.) weitläufig angeführt.

Die geröstete Masse wird mit 11 bis 12 p. C. kohlensaurem Kalk und mit 10 p. C. Kochsalz sehr innig gemengt und dann mit Wasser versetzt, wobei Kohlensäure entweicht, indem die Kalkerde sich mit der Schwefelsäure verbindet und die Masse die Farbe des Niederschlags annimmt, welchen man erhält, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul und Kupferoxyd mit kohlensaurer Kalkerde zerlegt, indem das Eisenoxydul sich zu Eisenoxyd auf Kosten eines Theils Kupferoxyd oxydirt, welcher dadurch zu Kupferoxydul reducirt wird. Die Kalkerde verbindet sich mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurer Kalkerde, und was noch an schwefelsaurem Kupferoxyd unzersetzt bleibt, zerlegt sich mit einem Theil des Kochsalzes zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron. Das Gemenge wird darauf getrocknet, fein gemahlen und so lange geröstet, bis ein Geruch nach Salzsäure nicht mehr bemerkbar ist. Das Silber wird theils beim Anrühren mit Wasser, und vollständig beim Erhitzen in Chlorsilber umgeändert, indem sowohl auf nassem als trocknem Wege das Kupferchlorid Chlor an das Silber abgiebt. Aufserdem werden durch das Kupferchlorid unvollkommen oxydirte Steintheile vollständig zersetzt, denn wenn man Schwefelkupfer, Schwefelsilber und andere Schwefelmetalle, Schwefelantimon oder Schwefelarsenik, mit Kupferchlorid der Destillation unterwirft, so giebt dieses die Hälfte seines Chlors an die zugesetzten Substanzen ab, und Chlorantimon, Chlorschwefel und Chlorarsenik destilliren über. Die wassergashaltige Flamme bewirkt im Flammenofen die Bildung von Chlorwasserstoffsäure, indem diese Chloride mit dem Wasser sich zerlegen.

Die Probe, deren man sich bedient, um die richtige Vollendung der Röstung zu beurtheilen, zeigt sehr klar, welcher chemische Procefs dabei Statt finden mufs. Von Zeit zu Zeit nimmt man nämlich kleine Mengen aus dem Ofen heraus, und rührt sie, vermittelst eines Kupferstäbchens, mit Quecksilber an; überzieht es sich mit einer Haut, welche Quecksilberchlorür ist, so ist zu viel Kupferchlorid vorhanden, und man mufs so lange Kalk hinzusetzen, bis dieses nicht mehr Statt findet. Ist zu viel Kalk zugesetzt worden, so erscheint das Quecksilber mit einer gelben Oberfläche, indem noch andere Substanzen in das Amalgam übergehen; man setzt alsdann gerösteten Kupferstein hinzu, wodurch Kupferchlorid gebildet wird, welches an die fremden Beimengungen Chlor abgiebt. Die fremden Substanzen verursachen ein Zerschlagen des Amalgams; auch geht die Ausscheidung des Silbers nur unvollkommen von Statten, da eine saure Flüssigkeit die Fällung der Metalle durch einander befördert.

Die Amalgamation in den Fässern geschieht auf dieselbe Weise, wie in Freiberg; zieht man die Masse, ehe man sie in die Fässer schüttet, mit etwas Wasser aus, so erhält man eine concentrirte Auflösung von Kochsalz, worin Chlorsilber aufgelöst ist. Die Destillation des Amalgams findet in liegenden eisernen Cylindern Statt, wie man sie zur Destillation der Steinkohle (Bd. I., s. Kohle) verwendet. Auch in Freiberg fängt man an, statt der Glocken Cylinder anzuwenden.

Ausziehen des Silbers durch Kochsalzlösung.

759. In neuerer Zeit hat man statt des Amalgamationsverfahrens das Ausziehen der mit Kochsalz gerösteten Erze mit einer gesättigten Kochsalzauflösung eingeführt. Das Specielle des Verfahrens ist noch nicht bekannt. Im Wesentlichen beruht es aber darauf, dafs das nach der angeführten Methode vollständig geröstete Erz, worin also Chlorsilber enthalten ist, zuerst mit so viel Wasser, dafs dieses mit dem vorhandenen Kochsalz eine gesättigte Auflösung bildet, ausgezogen wird, und darauf mit einer

gesättigten Kochsalzlösung, so lange als dies noch der Mühe lohnt. Das Silber wird durch Kupfer aus den Flüssigkeiten ausgefällt und diese können dann weiter benutzt werden.

760. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs diese Methode durch eine andere, nach welcher die Erze ohne Zusatz von Kochsalz soweit geröstet werden, dafs alles schwefelsaure Kupferoxyd, aber kein schwefelsaures Silberoxyd zerlegt und dieses alsdann mit kochendem Wasser ausgezogen wird, ersetzt werden kann.

Die amerikanische Amalgamation.

761. In America verhält sich das Silber, welches durch Amalgamation gewonnen wird, zu dem, welches man durch Ausschmelzen erhält, wie $3\frac{1}{2}:1$. Ein grofser Theil dieses Silbers kommt in Gegenden vor, welche so arm an Brennmaterial sind, dafs man es weder durch Schmelzen gewinnen, noch Röstungen damit vornehmen könnte. Die Erze, welche in America amalgamirt werden, sind den Freibergern der Zusammensetzung nach ähnlich, sie bestehen aus metallischem Silber, Schwefelsilber und den gewöhnlichen Verbindungen desselben, dem Fahlerz und dem Rothgültigerz. Sie sind häufig der Bergart so innig beigemengt, dafs man sie nicht isolirt darin erkennen kann und sie dieselbe nur färben. Chlorsilber kommt in America häufig vor. Die Erze werden gepocht, angefeuchtet fein gemahlen, und in einem vierkantigen, mit Steinen gepflasterten Raum zu Haufen von 800 bis 1200 Centnern aufgestürzt. Zu der breiigen Masse setzt man 1 bis 5 p. C. Kochsalz, mengt es, indem man es durch Pferde durchtreten läfst, innig damit, und setzt nach einigen Tagen $\frac{1}{2}$ bis 1 p. C. Magistral hinzu, mit welchem Namen man gerösteten Schwefel- und Kupferkies bezeichnet; er enthält 10 p. C. Kupfervitriol. Wenn die Masse gut damit gemengt ist, wird die erste Quecksilbermenge hinzugesetzt, und nach dem Aussehen des Quecksilbers, während die Amalgamation Statt findet, setzt man Kalk oder Magistral zu. Nach 10 bis 20 Tagen, wenn das Quecksilber fast fest geworden ist, setzt

man die zweite, und wenn auch diese fast fest geworden ist, die dritte Menge hinzu. Der Procefs dauert bis zu 2 und 3 Monaten. In grofsen Bottichen wird das Amalgam durch Wasser ausgewaschen, darauf filtrirt und der Destillation unterworfen. Auf 1 Th. Silber verliert man 1,3 Th. Quecksilber.

Chemische Processe bei denselben.

762. Das Kochsalz zerlegt sich mit schwefelsaurem Kupferoxyd zu Kupferchlorid und schwefelsaurem Natron; Kupferchlorid mit metallischem Silber zu Chlorsilber und Kupferchlorür, welche sich beide in einer concentrirten wässerigen Auflösung von Kochsalz auflösen. Schwefelsilber, womit diese Auflösung in Berührung gebracht wird, zerlegt sich mit dem Kupferchlorür zu Schwefelkupfer und Chlorsilber, welches sich nach und nach in der Flüssigkeit auflöst. Das Chlorsilber wird aus dieser Auflösung durch Quecksilber ausgeschieden, indem sich Quecksilberchlorür und das Silberamalgam bilden. Die Zusätze von Kalk dienen dazu, das überschüssige Kupferchlorid zu zersetzen. Das Kupferchlorür, welches das Schwefelsilber zersetzt, giebt kein Chlor an das Quecksilber ab; wahrscheinlich sind in den Erzen so viel metallisches Silber und andere Substanzen vorhanden, dafs dadurch hinreichend Kupferchlorür für die Zersetzung des Schwefelsilbers gebildet wird, so dafs das Kupferchlorid nur kurze Zeit nach dem Zusatze des Magistrals noch vorhanden, und schon zersetzt ist, wenn das Quecksilber zugesetzt wird. Durch Eisen hat man versucht, das Chlorsilber zu reduciren, und dann Quecksilber, um das Amalgam zu bilden, zugesetzt, jedoch nicht, wie es scheint, mit günstigem Erfolg. Ein Theil des Schwefelsilbers kann auch durch das Quecksilber zerlegt werden.

27. Gold.

Darstellung von

763. Reines Gold erhält man, wenn man käufliches Gold in Königswasser auflöst, und die Auflösung, um

reinem Gold. die überschüssig zugesetzte Säure zu verjagen, im Wasserbade eindampft. Die concentrirte Goldchloridauflösung verdünnt man darauf mit Wasser, versetzt sie mit Salzsäure und darauf mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Dieses ändert sich in schwefelsaures Eisenoxyd und Eisenchlorid um, und das Gold scheidet sich metallisch als braunes Pulver aus, $6\dot{F}e\dddot{S}$ und $Au\,Cl^3 = Fe\,Cl^3$, $2\ddot{F}e\dddot{S}^3$ und $2Au$. Man digerirt es mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht es aus und schmilzt es mit Borax und Salpeter in einem Tiegel. Das specifische Gewicht des Goldes beträgt im pulverförmigen Zustande 19,75, im geschmolzenen 19,29. Die Farbe des Goldes ist unter dem Namen Goldgelb bekannt; das Blattgold zeigt sie am charakteristischsten.

Physikalische Eigenschaften desselben.

764. Es ist, wie Kupfer und Titan, in dünnen Blättchen, welche man durch Ausschlagen erhalten kann, als Blattgold nämlich, durchsichtig, und zwar mit grüner Farbe. Es ist das dehnbarste der Metalle. Man hat Gold zu einem so dünnen Draht ausgezogen, daſs 500 Fuſs desselben 1 Gran wogen. Das dünnste Blattgold hat eine Dicke von $\frac{1}{20000}$ Linie. Aus dem Gewicht einiger Goldblättchen, die man wägt, aus der Gröſse derselben und aus dem specifischen Gewichte des Goldes kann man die Dicke der Blätter bestimmen. Die feinste Vertheilung hat man aber erhalten, indem man 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold überzog und zu einem Draht auszog, den man darauf zu einer Dicke von $\frac{1}{48}$ Zoll auswalzte, wovon $3\frac{3}{4}$ Ellen 1 Gran wogen. Das Goldblättchen hatte demnach die Dicke von $\frac{1}{120000000}$ Linie. Ein 2 Fuſs langer Draht von 0,3 Linie im Durchmesser trägt ungefähr $16\frac{1}{2}$ Pfund.

Das Gold schmilzt bei ungefähr 1200°; bei einer sehr hohen Temperatur ist es flüchtig, so daſs man in den Schornsteinen der Oefen, in welchen man das Gold schmilzt, stets etwas Gold im Ruſse findet. Auch im Focus groſser Brennspiegel kann man es verflüchtigen; eine Silberscheibe, oberhalb der erhitzten Goldkugel ge-

halten, beschlägt sich mit Gold. Am besten aber sieht man die Flüchtigkeit, wenn man durch ein Goldblättchen eine elektrische Batterie entladet; das Gold setzt sich alsdann auf die Körper, welche man in die Nähe bringt, an. Das flüssige Gold krystallisirt, langsam erkaltet, sehr leicht, und zwar in Würfeln mit den secundären Flächen dieser Form In derselben Form kommt es in der Natur vor. In kleinen Octaëdern erhält man es, wenn es sich langsam aus seiner Chloridauflösung in Aether reducirt oder aus der wässerigen Lösung, wenn man diese mit etwas Oxalsäure versetzt oder auch blos dem Sonnenlichte aussetzt. Bei der Reduction durch Eisenvitriol bildet es ein so feines Pulver, dafs selbst bei einer bedeutenden Vergröfserung die Krystallform nicht zu erkennen ist.

Chemische Eigenschaften.

Es verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Goldoxydul und Goldoxyd, welchen Verbindungen zwei Chlorstufen, zwei Schwefelstufen u. s. w. entsprechen. Bei derselben Menge Metall verhält sich der Sauerstoff in den Oxydationsstufen wie 1:3; wahrscheinlich enthalten sie 2 Atome Gold.

Das Atomgewicht des Goldes wurde ermittelt durch die Untersuchung des Kaliumgoldchlorids; es beträgt 1229,4. An der Luft erhitzt, verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben unter keinen Umständen. Weder das Oxydul noch das Oxyd verbinden sich mit Säuren zu Salzen, denn das unterschweflichtsaure Goldoxydul ist wenigstens nicht zu den gewöhnlichen Salzen zu rechnen. Gold zersetzt weder die Salpetersäure, Salzsäure noch Schwefelsäure; von Königswasser wird es aufgelöst, indem sich Goldchlorid bildet.

Goldoxydul, Åu.

765. G o l d o x y d u l erhält man, wenn man Goldchlorür mit einer Kaliauflösung übergiefst, als ein schwarzviolettes Pulver; ein Theil davon löst sich im Alkali auf und kann durch Zusatz von Salpetersäure als gallertartiges Hydrat von dunkelvioletter Farbe gefällt werden. Bei 250° zersetzt es sich, mit Salzsäure zerlegt es sich

in der Kälte nach einiger Zeit, erhitzt sogleich in Gold und Goldchlorid. Schwefel-, Salpeter- und Essigsäure sind ohne Wirkung darauf; Ammoniak bildet damit eine blaue explodirende Verbindung.

Unterschweflichtsaures Natron-Goldoxydul.

Mit dem unterschweflichtsauren Natron bildet das unterschweflichtsaure Goldoxydul eine Doppelverbindung $\dot{Au}\ddot{S} + 3\dot{Na}\ddot{S} + 5\dot{H}$. Man erhält sie, wenn man zu einer Auflösung von unterschweflichtsaurem Natron eine Goldchloridauflösung setzt, (wobei sich Goldoxydul und eine höhere Oxydationsstufe des Schwefels bilden), mit Alkohol fällt, und durch wiederholtes Auflösen und Fällen reinigt. In diesem Salze behalten weder das Goldoxydul, noch die unterschweflichte Säure ihre gewöhnlichen Eigenschaften bei, denn das Goldoxydul wird daraus weder durch schwefelsaures Eisenoxydul, noch durch Zinnchlorür oder Oxalsäure reducirt, und in dieser Hinsicht verhält dieses Doppelsalz sich dem Silberoxyd-Doppelsalze ähnlich.

Goldoxyd, Goldsäure, $\dddot{Au}$.

766. Das **Goldoxyd** erhält man, wenn man Goldchlorid mit Magnesia versetzt, und die Goldoxyd-Magnesia, welche, da sie nur sehr wenig in Wasser löslich ist, niederfällt, gut auswäscht und mit Salpetersäure versetzt, welche die Magnesia auszieht; das röthlichgelbe Goldoxydhydrat bleibt zurück, welches, an der Luft getrocknet, kastanienbraun wird. Bei der Kochhitze des Wassers getrocknet, giebt es sein Wasser ab und wird schwarz, wobei es sich etwas reducirt. Dem Lichte ausgesetzt, besonders dem Sonnenlichte, wird es sehr bald reducirt: auch im Dunkeln wird es reducirt, aber sehr langsam. Das Goldoxyd verbindet sich nicht mit Säuren. Von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure wird es blos etwas aufgelöst; in den verdünnten Säuren ist es unlöslich; in Kali ist es leicht auflöslich. Die Verwandtschaft zu den Alkalien ist so grofs, dafs, wenn man eine Auflösung von Chlorkalium mit Goldoxyd kocht, das Goldoxyd sich auflöst und die Flüssigkeit alkalisch reagirt, indem sich eine Verbindung von Goldchlorid mit Chlorkalium und goldsaures Kali bildet.

Setzt man zu Goldchlorid Kali hinzu, so erhält man, bei vorsichtiger Fällung und Erwärmung der Flüssigkeit, einen hellgelben Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Kali auflöst; es ist Goldoxyd-Kali, dem man das Kali durch Salpetersäure entziehen kann.

Das Knallgold ist

767. Fällt man Goldchlorid mit einer geringen Menge Ammoniak, so fällt eine Verbindung von Chlorgold und Goldoxyd-Ammoniak nieder, welche durch langes Auswaschen zerlegt wird. Erhitzt detonirt es nicht sehr heftig. Digerirt man dagegen Goldchlorid mit einem Ueberschufs von kaustischem Ammoniak, so erhält man Goldoxyd-Ammoniak, $\dddot{\bar{Au}}+2N\bar{H}^3+\dot{\bar{H}}$, als ein gelbbraunes Pulver, welches getrocknet mit starkem Knall und schwacher Flamme detonirt, wenn es bis zum Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, oder wenn man stark darauf schlägt; man mufs daher bei der Darstellung dieser Substanz sehr vorsichtig sein und sie besonders nie aufbewahren. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so grofs, dafs es dieses den stärksten Säuren entzieht, z. B. dem schwefelsauren Ammoniak, wenn man Goldoxyd damit digerirt.

Goldoxyd-Ammoniak.

Goldchlorür, $Au\,\bar{Gl}$.

768. Goldchlorür bildet sich, wenn man Goldchlorid abdampft und bei einer Temperatur, die 150° nicht übersteigt, so lange unter fortdauerndem Umrühren erhitzt, bis sich kein Chlor mehr entwickelt und die Masse eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Trocken verändert es sich nicht. Mit kaltem Wasser übergossen, zersetzt es sich sehr langsam in Gold und Goldchlorid, mit kochendem augenblicklich.

Goldchlorid, $Au\,\bar{Gl}^3$.

769. Goldchlorid bildet sich durch Auflösen von Gold in Königswasser; beim Verdampfen der Auflösung erhält man daraus eine krystallisirte Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Goldchlorid. Die Auflösung, so wie die Krystalle, sehen gelb aus; in feuchter Luft zerfliefsen sie. Dampft man diese Verbindung so lange ab, bis sich Chlor zu entwickeln anfängt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche

schnell an der Luft zerfliefst; die Krystalle und die Auflösung derselben sehen dunkelroth aus. Sie ist in Alkohol und Aether löslich. Das Gold wird durch viele Substanzen aus seiner Auflösung in Königswasser reducirt, von den meisten Metallen, vielen Metalloxydulen und Chlorüren, von vielen vegetabilischen und animalischen Substanzen, z. B. von den vegetabilischen Säuren, von oxalsaurem Kali, indem Kohlensäure fortgeht. Versetzt man eine Goldchloridlösung mit Ammoniak, so bildet sich ein dunkelgelber Niederschlag, welcher selbst nach langem Auswaschen noch etwas Chlor enthält, hauptsächlich aber aus Goldoxyd-Ammoniak besteht; bis zu 200° erhitzt, detonirt er. Man wendet ihn gewöhnlich zur Bereitung einer Goldauflösung für die Daguerreotypie an, indem man ihn in eine Lösung von unterschweflichtsaurem Natron einträgt.

Verbindungen des Goldchlorids. Krystallisirte Verbindungen von Goldchlorid mit andern Chlormetallen erhält man, wenn man die Auflösung des chlorwasserstoffsauren Goldchlorids mit der Auflösung des andern Chlormetalls, wovon man einen kleinen Ueberschufs anwendet, versetzt, die Flüssigkeit eindampft, um die Salzsäure zu verjagen, das Eingedampfte wieder in Wasser auflöst, und die Auflösung zur Krystallisation verdampfen läfst. In diesen Verbindungen verhält sich das Chlor des Goldchlorids zu dem der andern Metalle wie 3:1. Die krystallisirten sind orangegelb.

Kaliumgoldchlorid. Das Kaliumgoldchlorid erhält man in Krystallen, $K\text{Cl} + Au\text{Cl}^3 + 5\dot{H}$, welche an der Luft verwittern; bei der Kochhitze verliert es sein Krystallisationswasser, stärker erhitzt, schmilzt es und giebt Chlor ab, indem sich Kaliumgoldchlorür bildet, welches durch Wasser in Gold, Goldchloridkalium und Chlorkalium zerlegt wird.

Natriumgoldchlorid. Die Krystalle des Natriumgoldchlorids, $Na\text{Cl} + Au\text{Cl}^3 + 4\dot{H}$, verändern sich nicht an der Luft; erhitzt, schmelzen sie in ihrem Krystallisationswasser. Diese

Verbindung ist in einem officinellen Goldpräparate, im *Auro-Natrium chloratum* (*Aurum muriaticum*), enthalten, welches man erhält, wenn man 1 Th. Gold in einem Gemenge aus 3 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure auflöst, die Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Syrupsdicke eindampft und die beim Erkalten derselben entstandene Salzmasse in 8 Th. Wasser löst. Zu der filtrirten Lösung setzt man alsdann eine Auflösung von $1\frac{1}{3}$ Th. Chlornatrium in 8 Th. destillirtem Wasser und dampft bei gelinder Wärme das Ganze zur Trockne ab.

Auro-Natrium chloratum.

Die Verbindungen des Goldchlorids mit dem Salmiak, $NH^3 HCl + Au Cl^3 + 2\dot{H}$, mit dem Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlorcalcium, $Ca Cl + Au Cl^3 + 6\dot{H}$, Chlormagnesium, $Mg Cl + Au Cl^3 + 12\dot{H}$, Chlormangan, Chlornickel (die vier letzten sind isomorph), Chlorkadmium, Chlorkobalt sind krystallisirt dargestellt worden.

Goldchlorid und andere Chlormetalle.

770. **Goldbromid** bildet sich, wenn man Gold in einem Gemisch von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöst. Die Flüssigkeit sieht dunkelroth aus und hinterläfst beim Verdampfen einen dunkelrothen Rückstand. Die Verbindungen desselben mit Bromkalium, Bromnatrium, Brombarium, Brommagnesium, Brommangan und Bromzink kann man krystallisirt erhalten; die Kaliumverbindung in an der Luft verwitternden Krystallen, $K Br + Au Br^3 + 5\dot{H}$; die beiden ersten Verbindungen sind schwer löslich in Wasser, die drei letzten zerfliefsen in einer wasserhaltigen Atmosphäre. Sie sind intensiv roth gefärbt.

Goldbromid.

Verbindungen desselben.

770. **Goldjodür** fällt, mit Jod gemengt, nieder, wenn man Jodkalium zu einer Goldauflösung hinzusetzt. Kocht man den Niederschlag mit Wasser, so geht Jod fort, und das Goldjodür erhält man rein. Digerirt man Gold mit einem Ueberschufs von Jodwasserstoffsäure, wozu man von Zeit zu Zeit Salpetersäure hinzusetzt, und filtrirt die heifse Auflösung, so scheidet es sich als citronengelbes krystallinisches Pulver aus. Kocht man

Goldjodür, Au J.

die Flüssigkeit so lange mit Salpetersäure, bis alles Jod von der zersetzten Jodwasserstoffsäure sich verflüchtigt hat, so erhält man auch noch das Jodür rein, welches in der Flüssigkeit aufgelöst ist. Bei 150° zerlegt es sich in Jod und Gold. Mit Kali übergossen, bildet sich Jodkalium, jodsaures Kali, und Gold scheidet sich aus.

Goldjodid, AuJ^3.

772. Goldjodid erhält man, mit Jodkalium, Jodnatrium u. s. w. verbunden, wenn man eine Goldchloridlösung allmählig zu der Auflösung der Jodverbindungen hinzusetzt. Löst man in so wenig heifsem Wasser als möglich 4 Atome Jodkalium und 1 Atom Goldchlorid, so krystallisirt beim Erkalten die Kaliumverbindung in schwarzen, glänzenden Prismen, $KJ + AuJ^3$, heraus. Die Verwandtschaft der Jodmetalle zum Goldjodid verhindert die Zerlegung desselben in Jod und Jodür.

$KJ + AuJ^3$.

Goldcyanidkalium.

773. Goldcyanidkalium scheidet sich, wenn man eine Auflösung von Goldchlorid, die 35 Th. Gold enthält, in eine erhitzte concentrirte Lösung von Cyankalium, die davon 46 Th. enthält, einträgt, beim Erkalten in grofsen farblosen Krystallen, $2(KCy + AuCy^3) + 3\dot{H}$, aus, welche an der Luft fatesciren und, erhitzt, einen Theil ihres Cyans abgeben. Cyanwasserstoffammoniak-Goldcyanid erhält man, wenn man Goldoxydhydrat in Cyanwasserstoffammoniak auflöst, die Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Wasser auszieht und freiwillig verdunsten läfst, in grofsen Krystallen $NH^3 HCy + AuCy^3 + 2\dot{H}$. Beide Salze sind leicht in Wasser löslich.

Goldcyanid, $AuCy^3 + 6\dot{H}$.

Fällt man die Kaliumgoldcyanidlösung mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt den im Wasser unlöslichen Niederschlag, versetzt ihn mit so viel Salzsäure, dafs sich das Silber in Chlorsilber umändert, läfst die Auflösung unter einer Glocke mit Schwefelsäure und Kalk eintrocknen, löst das Goldcyanid in sehr wenig Wasser auf und läfst die Lösung unter der Glocke der Luftpumpe verdunsten, so erhält man das Goldcya-

nid in grofsen Blättern krystallisirt, $AuCy^3 + 6\dot{H}$. Es ist luftbeständig und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Verdunstet man seine wässerige Lösung im Wasserbade, so zersetzt sich ein Theil desselben in Goldcyanür.

Kaliumgoldcyanür, $KCy + AuCy$.

774. Kaliumgoldcyanür bildet sich, wenn man in eine sehr concentrirte heifse Cyankaliumlösung, welche davon 6 Th. enthält, den Niederschlag einträgt, der durch Zusatz von Ammoniak zu einer Goldchloridlösung, welche 7 Th. Gold enthält, entstanden ist. Es scheidet sich beim Erkalten in grofsen Krystallen, $KCy + AuCy$, aus. Warum sich dabei Goldcyanür und nicht Goldcyanid bildet, ist nicht angegeben. Es ist farblos, luftbeständig, in 7 Th. kalten und weniger als der Hälfte kochenden Wassers löslich. Versetzt man eine gesättigte Auflösung desselben mit schwefelsaurem Ammoniak im Ueberschufs und darauf mit Alkohol, so scheiden sich schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak aus, und bei der Verdunstung der Lösung erhält man Cyanwasserstoffammoniak-Goldcyanür als eine aus kleinen Krystallen bestehende Salzkruste, $NH^3HCy + AuCy$. Es ist farblos, leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Goldcyanür, $AuCy$.

Versetzt man eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür mit Chlorwasserstoff, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung Statt; erhitzt, scheidet sich jedoch Goldcyanür als gelbes, krystallinisches Pulver, $AuCy$, aus, indem Cyanwasserstoff sich entwickelt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, getrocknet wird es nicht durch das Licht zersetzt; erhitzt, zerlegt es sich in Cyan und Gold.

Goldcyanür und Goldcyanid verbinden sich aufser den angeführten mit noch vielen andern Cyanmetallen zu Doppelverbindungen, die noch nicht weiter untersucht sind.

Gold und Schwefel.

775. Gold und Schwefel kann man durch Zusammenschmelzen nicht mit einander verbinden. Werden die auf nassem Wege dargestellten Verbindungen des

Goldes mit Schwefel erhitzt, so entweicht Schwefel und Gold bleibt zurück. Einfach-Schwefelgold, AuS, erhält man, wenn man in eine hochendheifse Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas leitet, indem sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zugleich bilden; es ist dunkelbraun. Bei der gewöhnlichen Temperatur dagegen erhält man Anderthalb-Schwefelgold, AuS^3; es ist dunkelgelb und löst sich in den Auflösungen der Schwefelmetalle auf. Krystallisirte Verbindungen desselben damit sind nicht bekannt. Mit kaustischem Kali erhitzt, zerlegt sich ein Theil, indem unterschweflichtsaures Kali und Schwefelkalium gebildet werden, womit ein anderer Theil sich zu einer löslichen Verbindung vereinigt. Setzt man zu einer Auflösung von Goldchlorid eine Auflösung eines löslichen Schwefelsalzes, so erhält man Niederschläge, in denen Schwefelgold die Basis ist. Gold mit Fünffach-Schwefelkalium zusammengeschmolzen, verbindet sich mit einem Antheil Schwefel, und Wasser löst eine Verbindung von Schwefelgold und Schwefelkalium auf.

AuS. AuS^3.

Goldpurpur.

776. Goldpurpur. Versetzt man Goldchlorid mit einer Auflösung verschiedener vegetabilischer oder animalischer Substanzen, so fällt in der Regel ein schöner purpurrother Niederschlag zu Boden, der aus einer kohlenstoffhaltigen Verbindung besteht, an welcher Gold haftet. Salzsäure zieht daraus kein Gold aus, und wenn man die goldhaltige Verbindung mit Salpetersäure oxydirt, so giebt der Rückstand beim Glühen keinen Sauerstoff, der Rückstand enthält also weder Goldoxydul, noch Goldoxyd. Zuweilen sondert sich das Gold auch mit metallischem Glanze oder seiner Ocherfarbe aus. Papier, in Chlorgold getaucht, wird gleichmäfsig purpurfarben, wenn es dem Sonnenlichte oder einer mäfsigen Wärme ausgesetzt wird. Goldchlorid, auf die Haut gebracht, färbt diese gleichfalls schön roth. Legt man in eine verdünnte Goldchloridlösung etwas Zinn, so sondert sich das Gold gleichfalls mit Purpurfarbe aus.

Unter dem Mikroskop erscheint es als ein Pulver von der allerfeinsten Vertheilung. In demselben Zustande erhält man es, wenn man eine Legirung von 2 Th. Gold, $3\frac{1}{2}$ Th. Zinn und 15 Th. Silber in Salpetersäure auflöst; auch auf Goldmünzen, die aufser Kupfer und Silber ein wenig Zinn enthielten und sehr lange in der Erde gelegen, hatte sich dieser purpurrothe Körper gebildet.

Darstellung vermittelst Zinnchlorür und Eisenchlorid,

Setzt man zu einer Eisenchloridauflösung so viel Zinnchlorür, bis die Farbe derselben einen Stich ins Grünliche bekommt, und tröpfelt diese Flüssigkeit zu einer Auflösung von Goldchlorid, welche so verdünnt sein mufs, dafs der Niederschlag, den der erste Tropfen hervorbringt, mit der Flüssigkeit umgerührt, diese purpurroth färbt, hinzu, bis keine Fällung mehr erfolgt, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher in kleiner Menge mit purpurrother Farbe durchscheinend ist. Fällt man eine nicht sehr verdünnte Goldchloridlösung mit Zinnchlorür, so erhält man ein schwarzes Pulver, welches aus Gold und Zinn besteht; wendet man das Goldchlorid in der vorher angeführten Verdünnung an, so erhält man Goldpurpur, zwar mit den übrigen Eigenschaften, wie der vorher erwähnte, nur ist die Farbe nicht so schön.

vermittelst Zinnchlorür und Zinnchlorid.

Eine Auflösung von gleichen Atomen Zinnchlorür und Zinnchlorid, zu einer Goldchloridlösung hinzugesetzt, giebt einen Goldpurpur mit schönerer Farbe, doch mufs man nur so viel von der Auflösung zusetzen, als zur Fällung nöthig ist. Noch nafs mit Salzsäure behandelt, giebt der Goldpurpur Zinnchlorid, welches sich auflöst, und metallisches Gold.

Eigenschaften desselben.

Getrocknet und zerrieben, sieht das Pulver bläulich aus; geglüht, giebt es keinen Sauerstoff ab. Uebergiefst man den nassen Niederschlag mit Ammoniak und rührt ihn damit um, so färbt sich die Flüssigkeit schön purpurroth. Bei auffallendem Lichte erscheint die Flüssigkeit unklar; läfst man sie eine Zeit lang stehen, so senkt sich die färbende Substanz allmählig, so dafs die oberste Schicht farblos ist; umgerührt, erscheint die rothe Farbe wieder. Untersucht man eine mit Zinnchlorür versetzte sehr ver-

dünnte Goldchloridlösung, in der nach sehr langer Zeit sich noch kein Niederschlag bildet, und die intensiv purpurroth gefärbt ist, unter dem Mikroskop, so erkennt man ganz deutlich purpurfarbene Flocken, die, wie es bei diesen Niederschlägen der Fall ist, aus kleinen Kügelchen bestehen. Hieraus folgt, dafs die Farbe nicht durch eine aufgelöste Substanz, sondern durch eine im Wasser suspendirte, gleichförmig vertheilte Masse hervorgebracht wird, dafs es nämlich Zinnsäure sei, welche leicht mit Wasser eine Milch bildet, worauf das Gold sich niedergeschlagen hat. Das Gold würde also in zwei Modificationen vorkommen, mit Purpurfarbe oder mit Ocherfarbe. Vielleicht rührt die mit Goldchlorid erzeugte Purpurfarbe zuweilen auch von Goldoxydul her, z. B. wenn Seidenzeug mit einer Goldchloridlösung gefärbt ist; denn mit dem Polirstahl gerieben, zeigt es kein metallisches Ansehen, setzt man es aber, mit Wasserstoff in Berührung, dem Sonnenlicht aus, so erscheint es bald mit dem gewöhnlichen Glanze des Goldes. Der niedergeschlagene Goldpurpur enthält stets Zinnsäure, jedoch in ungleicher Menge.

Zusammensetzung des Goldpurpurs.

Man wendet ihn in der Porcellan- und Glasmalerei an, um eine schöne purpurrothe Farbe zu erhalten. Für diesen Zweck bereitet man aus 1 Th. Gold Goldchlorid, löst dieses in 5000 Th. Wasser auf und setzt darauf im Dunkeln eine sehr concentrirte Lösung von Zinnchlorür, welche 4 Th. Zinn enthält, hinzu. Durch einen Zusatz von 50 Th. Schwefelsäure bewirkt man, dafs der Goldpurpur innerhalb $\frac{1}{4}$ Stunde zu Boden fällt. Ausgewaschen bringt man ihn sogleich auf eine grofse Glasscheibe und reibt ihn mit 2 Th. Mennige, 1 Th. geschmolzenem Borax und 1 Th. fein geschlämmten Sand innig zusammen. Auf Porzellan trägt man ihn mit frischem und mit verharztem Terpenthinöl auf. Nach dem Brennen giebt er eine rothviolette Farbe; versetzt man den Niederschlag mit $\frac{1}{18}$ Silber, so hat die Farbe einen gelblichen Carminton. Der frisch gefällte Niederschlag sieht dunkelbraun aus, heller erhält man ihn, wenn man noch eine Auflösung von Zinnchlorid, die 4 Th. Zinn enthält, zum

Anwendung und Bereitungsweise für Porcellan- und Glasmalerei.

Zinnchlorür hinzusetzt. Der Purpur mit metallischem Zinn bereitet taugt für diesen Zweck nicht.

Zum Rubinglase wendet man keinen Purpur an, sondern man setzt zu dem Glassatz Zinnoxyd und eine Goldauflösung hinzu. Das Purpurglas erhält man ganz farblos; es erhält seine schöne Farbe, wenn man es einige Augenblicke der Flamme des Glasofens aussetzt. Im Kupferoxydulglase ist unstreitig, wenn es farblos ist, kieselsaures Kupferoxydul enthalten, und wenn es gefärbt ist, freies Kupferoxydul. Vielleicht ist auch im farblosen Rubinglase chemisch gebundenes Goldoxydul, im gefärbten dagegen freies vorhanden.

Goldlegirungen.

777. Gold läfst sich leicht mit andern Metallen zusammenschmelzen. Mit Arsenik und Antimon verbindet es sich sehr leicht. Die Verbindung von Gold mit Quecksilber kann man krystallisirt erhalten, wenn man Gold in Quecksilber auflöst und die Flüssigkeit erkalten läfst. Die wichtigsten Legirungen sind aber die des Goldes mit Silber und Kupfer.

Vorkommen des Goldes im Urgebirge,

778. Gold kommt in der Natur, wenn man die seltene Verbindung mit Tellur ausnimmt, nur metallisch vor, und zwar fast nie ohne einen Gehalt an Silber. Es ist so verbreitet, dafs man es bisher in jedem Schwefelkies des Urgebirges aufgefunden hat; im Schwefelkies und in andern Schwefelmetallen ist es metallisch enthalten, so dafs man es durch Zerkleinern derselben und Schlämmen daraus darstellen kann. Das Gold kommt mit diesen entweder in der Gebirgsmasse gleichmäfsig verbreitet vor, oder in Lagern und auf Gängen. Ist der Schwefelkies oxydirt und in Brauneisenstein umgeändert worden, so steckt es lose in diesem, oder wenn er durch Wasser fortgeführt worden ist, frei in der Gebirgsart. Ist das Gebirge chemisch und mechanisch zerstört, so findet man in vielen Gegenden das Gold in der Nähe des Gebirges mit andern schweren Mineralien gemengt, in Ablagerungen, welche zu den neuesten Bildungen der Erdoberfläche gehören, und nur von einer dünnen Schicht

in neueren Bildungen der Erdoberfläche,

Sand, fruchtbarer Erde, Torf u. s. w. bedeckt sind; so kann man in Nordkarolina, in Neu-Granada, am östlichen Abhange des Urals, leicht nachweisen, dafs das Gold der Seifenwerke mit den Beimengungen desselben von dem nächstliegenden Gebirge, da man dessen Bestandtheile im Goldsande wiederfindet, herrühre.

in den Seifenwerken.

Durch die chemische und mechanische Zerstörung der Gebirge können Gold und Platin in den Seifenwerken in gröfserer Menge vorkommen, wenn sie in den Gebirgen selbst auch nur in so geringer Menge enthalten sind, dafs man sie zuweilen darin nicht hat entdecken können, denn durch chemische Zersetzung des Schwefelkieses entstand Brauneisenstein, welcher durch Wasser mit den leichteren Bestandtheilen des Gebirges fortgeführt wurde. Durch Zerstörung einer grofsen Gebirgsmasse kann auch nur ein kleines Goldsandlager in der Nähe desselben gebildet worden sein. Gewöhnlich kommt das Gold nur in kleinen Stücken vor, doch findet man es zuweilen auch in gröfseren; so hat man am Ural ein Stück Gold von 9 Pfund, in Choco in Columbien von 20 Pfund gefunden. Häufig wird durch Flüsse das Gold weiter geführt, so dafs man in den Thälern der meisten Flüsse, welche aus älteren Gebirgen kommen, goldhaltige Sandschichten findet; im Badenschen und höher den Rhein hinauf wird Gold aus dem Rheinsande gewonnen. Das Gold ist dem Rhein durch die Aar, und dieser durch die Gold- und Holzemme zugeführt worden.

Gewinnung desselben vermittelst Schwefelverbindungen durch Pochen,

779. Kommt das Gold anstehend vor und mit andern Schwefelverbindungen, in welchen Silber, Blei oder Kupfer enthalten ist, so nimmt man damit den gewöhnlichen Schmelzprocefs vor, wodurch man diese Metalle gewinnt, und der gröfste Theil des Goldes concentrirt sich im Stein, indem es durch Adhäsion an die Tropfen des Steins, wenn er beim Schmelzen herunterfliefst, anklebt, so wie Glas an Wasser, oder Quecksilberamalgam an das flüssige Quecksilber; man erhält

es alsdann zuletzt mit Silber verbunden. Das Gold kommt jedoch nur unvollständig mit dem Stein in Berührung, und eine grofse Menge bleibt in der Schlacke und geht verloren. Ist der Goldgehalt solcher Erze einigermafsen bedeutend, so trennt man, nachdem das Erz gepocht ist, davon so viel als möglich durch Schlämmen, oder man mahlt die Schlieche, zu denen man Quecksilber hinzusetzt, welches das Gold aufnimmt. Aus dem Goldamalgam erhält man das Gold, wie das Silber aus dem Silberamalgam. Das abgeschlämmte Erz wird darauf wie gewöhnlich geschmolzen, und im Stein, welchen man dabei erhält, sammelt sich noch ein Theil Gold an.

Schlämmen und Amalgamiren;

Das meiste Gold wird aus den Seifenwerken gewonnen: in einigen Gegenden wendet man dazu die rohesten Vorrichtungen an. Man legt den Sand auf ein geneigtes Brett, fliefsendes Wasser spült in Rinnen, die in das Brett eingeschnitten sind, die kleineren und schwereren Theile hinein, von welchen man das Leichtere in einem Troge durch fliefsendes Wasser abspülen läfst, und dann das Gold mit Quecksilber auszieht. Bei Beresowsk am Ural, liegt der Goldsand auf dem Gebirge selbst, worin die goldführenden Gänge vorkommen, aus welchen man in der Nähe desselben seit längerer Zeit Golderze gefördert hat. In den Gängen, deren Hauptmasse aus Quarz besteht, ist das Gold im Quarz und Schwefelkies eingesprengt; sie kommen in einem Granit vor, welcher gleichfalls Gänge in einem Talk- und Thonschiefergebirge bildet. Der goldhaltige Sand ist über eine Fläche von $1\frac{1}{8}$ Meile Länge und 1 Meile Breite verbreitet. Die Grubenerze werden vor der Hand geschieden, darauf gepocht und dann auf Heerden gewaschen.

aus den Seifenwerken durch Waschen.

Der Goldsand am Ural ist von ungleichem Goldgehalt, und häufig kann man nachweisen, dafs der reichere sich in Mulden abgesetzt hat. Er hat ein lehmiges Ansehen; spült man ihn mit Wasser, so erkennt man

leicht darin Bruchstücke von Talkschiefer, Quarzstücke u. s. w.

Das Waschen des Goldsandes.

Der Goldsand wird in einen Kasten geschüttet, dessen eiserner Boden haselnufsgrofse Löcher hat, durch welche die feineren Theile vermittelst Wasser, welches man darauf fliefsen läfst, auf stehende Waschheerde gespült werden; über diese fliefst Wasser. Der Sand wird mit Krücken darauf so lange stets dem Wasserstrome entgegengeschoben, bis die leichten Theile fortgeführt sind, und nur noch Gold- und Magneteisensteinsand zurückbleiben. Dieses Gemenge wird sehr sorgfältig auf kleineren Heerden, vermittelst Bürsten, weiter ausgewaschen; kleine Mengen werden in Waschschüsseln, an die man mit der Hand anschlägt, verarbeitet. Der Goldsand enthält an vielen Stellen durchschnittlich 0,0005 p. C.: bei 0,0001 p.C. Gehalt kann man ihn noch mit Vortheil auswaschen, bei 0,00005 p. C. jedoch nicht mehr, so wie jetzt der Tagelohn am Ural ist. Grofsartige Einrichtungen würden, da der Goldsand in einem dafür passenden Umkreise bald ausgewaschen ist, die Kosten nicht tragen.

Das Einschmelzen desselben.

Das Waschgold wird im Graphittiegel eingeschmolzen; während des Schmelzens wird es umgerührt. Die fremden Beimengungen, welche durch Waschen nicht getrennt werden konnten, schwimmen auf der Oberfläche und bleiben, wenn das Gold ausgegossen wird, zurück; sie enthalten Osmium, Iridium und noch Gold. Dieser Rückstand wird zerstofsen, gewaschen und dann mit Blei zusammen geschmolzen, welches das Gold auflöst. Das Grubengold, welches unreiner als das Waschgold ist, wird mit Blei auf einem Treibheerd abgetrieben, darauf zerkleinert und in Tiegeln umgeschmolzen.

Scheidung von Gold und Silber

780. Die Scheidung von Silber und Gold, und von Gold, Silber und Kupfer, wenn dieses nicht in grofser Menge vorhanden ist, kann mit Vortheil nur in grofsen Handelsstädten oder in Hauptstädten, wo bedeutende Ausmünzungen Statt finden, vorgenommen werden, indem nicht allein die Legirungen von den Hütten, sondern ganz ins-

besondere alte und fremde Münzen und Geschirre der Scheidung unterworfen werden, wofür schon Anlagen von gröfserem Umfange gemacht werden müssen. Zur Scheidung wendet man jetzt allgemein die Schwefelsäure an, welche man in neuerer Zeit so wohlfeil hat darstellen können, dafs nicht allein alle früheren Scheidungsmethoden als zu kostspielig aufgegeben worden sind, sondern dafs man auch Legirungen, aus welchen man das Gold, der zu grofsen Kosten wegen, früher nicht hat gewinnen können, jetzt der Scheidung unterwerfen kann. Enthält die Legirung mehr als 20 p. C. Gold, so wird das Silber nicht vollständig ausgezogen; $\frac{1}{10}$ p. C. Gold kann man noch mit Vortheil aus einer Silberlegirung scheiden. Der Kupfergehalt mufs nicht über 5 p. C. betragen, weil das schwefelsaure Kupferoxyd in Schwefelsäure nur wenig löslich ist.

durch Schwefelsäure.

Die zu scheidenden Legirungen werden in einem Tiegel geschmolzen, indem man zu denen, welche zu viel Gold enthalten, Silber, das nur wenig Gold enthält, hinzusetzt. Die flüssige Masse giefst man in kaltes Wasser, welches man durch einen Quirl in Bewegung bringt, wodurch man sie in Granalien erhält. Münzen glüht man blos, um sie zu reinigen.

Die Legirung wird granulirt,

Zur Auflösung wendet man Geschirre von Platin oder Gufseisen an, welches nicht von concentrirter Schwefelsäure angegriffen wird; in den gröfseren kann man 70 Pfund auflösen. Auf 1 Th. der Legirung nimmt man $3\frac{1}{2}$ Th. Schwefelsäure, womit die Gefäfse bis zu zwei Drittel gefüllt werden. Diese werden mit einem Helm bedeckt, aus welchem durch ein Rohr die schweflichte Säure entweder in einen gut ziehenden Schornstein geleitet wird, oder, wenn für die Umgebung die Säure nachtheilig wirken kann, in einen Kanal, in welchem sie durch Wasser absorbirt wird. Man heitzt so lange, bis sich keine schweflichte Säure mehr entwickelt und schwefelsaure Dämpfe sich zu zeigen anfangen; das schwefelsaure Silberoxyd und Kupferoxyd sind alsdann in der überschüssigen Säure aufgelöst, und das Gold bleibt ungelöst

mit siedender Schwefelsäure behandelt,

und das ungelöste Gold eingeschmolzen.

zurück. Man läfst die Flüssigkeit eine Zeit lang stehen, bis das Gold sich abgesetzt hat, und giefst sie dann in einen bleiernen Kessel. Das Gold, welches noch etwas Silber enthält, wird noch einmal mit Schwefelsäure übergossen und ein Paar Stunden damit erhitzt; dann giefst man diese ab, wäscht das Gold ab und schmilzt es ein, es enthält nur $\frac{1}{3}$ p. C. fremde Bestandtheile. Die Silberauflösung wird, nachdem man sie mit Wasser verdünnt und durch hineingeleitete Wasserdämpfe erwärmt hat, durch Filzsäcke filtrirt und durch Kupfer gefällt, welches so vollständig geschieht, dafs man mit Salzsäure in der Flüssigkeit kein Silber mehr entdecken kann. Das gefällte Silber wird gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Salpeter eingeschmolzen, es enthält $\frac{1}{2}$—1 p. C. fremde Bestandtheile. Das schwefelsaure Kupferoxyd, welches in der Flüssigkeit aufgelöst ist, gewinnt man durch Abdampfen derselben und durch Krystallisiren; da sie viel überschüssige Schwefelsäure enthält, so kann man, wenn man den Kupfervitriol daraus gewonnen hat, die rückständige Flüssigkeit als unreine Schwefelsäure verwenden, oder man kann in der Flüssigkeit Kupferoxyd (Kupferasche u. s. w.) auflösen. Enthalten die Legirungen gröfsere Mengen Kupfer, so bringt man sie in einen Flammenofen, worin ein Theil des Kupfers auf Kosten der Luft sich zu Kupferoxyd oxydirt, welches man durch heifse verdünnte Schwefelsäure auflöst. Auf diese Weise kann auch aus Scheidemünzen sowohl das Silber, als das Gold gewonnen werden.

Das Silber wird aus der Lösung durch Kupfer gefällt

und eingeschmolzen.

Andere Scheidungsmethoden sind theurer.

Die Trennung von Gold und Silber durch Salpetersäure, welche bei der Goldprobe angeführt werden wird, oder die durch Salpetersalzsäure oder andere Methoden, z. B. das Zusammenschmelzen der Legirung mit Schwefel und Zerlegung eines Theils des Schwefelsilbers durch Bleiglätte, wodurch man das Gold in dem ausgeschiedenen Silber ansammelt, sind theurer als die Scheidung durch Schwefelsäure.

781. Den Gehalt einer Legirung an Silber giebt man nach Lothen und Grän oder nach Grän allein an, und zwar wie viel deren in einer Mark, wovon 2 auf 1 Pfund gehen, enthalten sind: 1 Mark enthält 16 Loth, und 1 Loth 18 Grän, also 1 Mark 288 Grän. Die preufsischen Thaler z. B. sind zwölflöthig, d. h. sie enthalten auf 12 Th. Silber 4 Th. fremde Bestandtheile, Kupfer nämlich. Der Gehalt des Feinsilbers beträgt gewöhnlich 15 Loth 15 Grän Silber; in 288 Grän sind demnach 285 Grän Silber und 3 Grän fremde Bestandtheile enthalten. Den Goldgehalt der Legirung desselben giebt man nach Karat und Grän an; 1 Mark enthält 24 Karat, und jedes Karat 12 Grän. Die preufsischen Friedrichsd'or haben einen Gehalt von 21 Karat 8 Grän, d. h. in 288 Grän sind 260 Grän Gold und 28 Grän fremde Bestandtheile. Den Silber-, Blei-, Kupfer- und Goldgehalt eines Erzes giebt man in Mark, Loth und Grän an.

Wie man den Silbergehalt und den Goldgehalt in den Legirungen angiebt.

782. Da Gold und Silber sehr weich sind, und sich daher bei dem häufigen Gebrauch sehr abnutzen, so versetzt man das Silber mit Kupfer, und das Gold entweder mit Silber, oder mit Kupfer, oder mit beiden Metallen. Das mit Kupfer legirte Gold erhält dadurch eine röthere, das mit Silber eine blässere Farbe. Die Legirungen sind härter als die reinen Metalle; die härteste Goldlegirung enthält 7 Th. Gold und 1 Th. Kupfer. Zu Gegenständen, deren Oberflächen nicht abgenutzt werden, kann man, der Wohlfeilheit wegen, eine Legirung anwenden, welche wenig Gold und Silber enthält, indem man durch chemische Mittel das Kupfer von der Oberfläche wegnimmt, welche alsdann mit dem Glanz und der Farbe der reinen Metalle erscheint. Zu Efsgeräthschaften mufs der Kupfergehalt eine gewisse Gränze nicht übersteigen, denn wenn die Legirung mit sauren Speisen eine Zeit lang in Berührung bleibt, so oxydirt sich das Kupfer auf Kosten der Luft, und ein Kupfersalz bildet sich. Diese Oxydation findet zwar stets

Für den Gebrauch werden Gold und Silber stets legirt.

Statt, nimmt aber mit dem Kupfergehalt zu. Man darf deswegen nie saure Speisen in solchen Geschirren aufbewahren, und silberne Löffel nie in sauren Flüssigkeiten oder sauren Zusätzen zu den Speisen, z. B. im Senf, liegen lassen, und muſs stets die Geräthschaften reinigen. Bei gehöriger Reinlichkeit ist die Anwendung von zwölflöthigem Silber gefahrlos. In Berlin wird Silber von 12 Loth, in Paris von 14 Loth 10½ Grän Silbergehalt verarbeitet. Die goldenen Waaren haben in Berlin entweder 8 oder 14 Karat Goldgewicht, unter 8 Karat dürfen sie nicht halten, weil sie sonst an der Luft anlaufen, und 14 Karat müssen diejenigen Waaren halten, welchen man eine schöne Farbe geben will.

Verarbeitung des Goldes und Silbers.

783. Zu Guſswaaren wendet man nie Gold und nur sehr selten Silber an. Für die weitere Verarbeitung werden die Metalle in dem Verhältniſs, wie man sie anwenden will, im hessischen oder Graphit-Tiegel eingeschmolzen und in runde oder flache Stangen gegossen, welche man zu Drähten auszieht und zu Blechen auswalzt. Von den Blechen oder Stangen schneidet man die Stücke von der nöthigen Gröſse und giebt ihnen durch Biegen, Feilen und Treiben mit Hämmern die Gestalt. Aus ebenen Platten kann man durch Andrücken an eine Form auf der Drehbank vermittelst eines Polirstahls Schalen, Teller u. s. w. verfertigen. Erhabene Arbeiten kann man vermittelst Stanzen erhalten; die Form dazu wird vertieft in Stahl eingeschnitten. In die Vertiefung schlägt man zuerst ein Stück Blei hinein, legt dann, nachdem man das Bleistück herausgenommen hat, das Metallblech, welches sehr dünn sein kann, auf die Form und darüber das Bleistück, auf welches man entweder mit einem Hammer schlägt, oder auf das man in einem Fallwerk ein schweres Gewicht herunterfallen läſst. Bandartige erhabene Arbeiten erhält man, indem man einen Streifen durch ein Walzwerk gehen läſst, auf dessen einem Cylinder die Form erhaben, und auf dessen anderem sie vertieft steht. Durch Zusammenlöthen und An-

löthen solcher Bleche kann man Gegenstände von den mannigfaltigsten Formen verfertigen, z. B. hohle Figuren, Leuchter, Körbe u. a. m. Auch Löffel werden in Stanzen ausgeschlagen. Zu den Löthungen wird gewöhnlich Schlagloth gebraucht.

Verschönerung der Oberfläche des Goldes,

784. Um eine reine Goldfläche zu erhalten, werden die Gegenstände schwach geglüht und nach dem Erkalten mit verdünnter Salpetersäure gekocht, bis sie blank erscheinen. Eine stärkere Schicht von reinem Gold erzeugt man, wenn man sie in einen Brei von Salpeter, Kochsalz, Alaun und Wasser, den man bis zum Kochen erhitzt hat, etwas länger als eine Viertelstunde hineinhängt. Das Chlor, welches sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure des Alauns bildet, löst Kupfer, Silber und etwas Gold auf, welches letztere sich auf die Gefäfse wieder absetzt. Die matte Oberfläche wird mit einem glatten Stahl polirt. Die Silberarbeiten werden, um die Feilstriche wegzunehmen, geschabt und geschliffen, dann schwach und in sehr verdünnter Schwefelsäure gesotten; die dünne, reine Silberschicht, welche bei Auflösen des durch Glühen gebildeten Kupferoxyds zurückbleibt, wird mit dem Polirstahl glatt gedrückt. Enthält die Legirung über 14 Loth, so wird sie noch mit Tripel und Polirroth geschliffen. Beim zwölflöthigen Silber würde man dadurch die dünne, durch das Sieden gebildete Schicht von reinem Silber wegnehmen. Aus diesem Grunde können die Pariser Silberarbeiter den silbernen Geschirren einen viel gröfseren Glanz geben, als die Berliner.

des Silbers.

Kupfer wird mit Silber

785. Für viele Gegenstände verwendet man Kupfer, welches mit einer dünnen Platte Silber bedeckt ist; man verfertigt sie aus Blechen, die entweder an einer oder an beiden Seiten mit Silber belegt sind. Die Dicke des Silbers verhält sich zu der des Kupfers wie 1 : 10 bis 1 : 40. Zu diesen Blechen nimmt man das reinste Silber und Kupfer, und zwar Kupferplatten von ungefähr 1 Fufs Länge, $\frac{1}{2}$ Fufs Breite, und $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke. Die Flächen, wel-

che man vereinigen will, müssen rein metallisch sein. Die Kupferfläche wird mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd überstrichen, wodurch sie einen dünnen Silberüberzug erhält, gewaschen und dann mit der Silberplatte zusammengelegt, die man mit Eisendraht darauf festbindet, und dann damit geglüht; rothglühend werden sie zwischen die Cylinder eines Walzwerkes gebracht, durch die man sie mehrere Male rasch durchgehen läfst. Kupfer und Silber werden dadurch so innig mit einander verbunden, dafs sie, ohne sich zu trennen, sich auswalzen und beim Verarbeiten dehnen lassen. Gold verbindet man auf dieselbe Weise mit Kupfer, indem man dieses entweder mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber oder von Goldchlorid überstreicht. Bei der Platinplattirung wendet man eine Platinchloridauflösung an. Auf ähnliche Weise wird der gold- und silberplattirte Draht verfertigt. Um eine Silberstange biegt man Goldblech, so dafs es dicht und fest anliegt, läfst die Stange heifs durch kannelirte Walzen gehen, wie beim Eisendraht (s. oben §. 484.), und zieht sie dann nach gewöhnlicher Weise zu dem feinsten Draht aus. Kupfer überzieht man auf dieselbe Weise mit Silber. Man verfertigt auch Drähte, die aus Kupfer bestehen, welche zuerst mit Silber und dann mit Gold belegt werden; die feineren Drähte werden mit Seide gesponnen und zu Tressen u. s. w. verwandt.

und mit Gold plattirt.

Vergoldung im Feuer.

786. Bronze und Kupfer wurden bis vor einigen Jahren vermittelst Goldamalgam vergoldet. Dünn ausgewalztes Gold wird bis zum Rothglühen in einem Tiegel erhitzt, dazu achtmal so viel Quecksilber zugesetzt und damit umgerührt; damit keine Krystalle sich bilden, wird die Verbindung in kaltes Wasser geschüttet. Durch Kneten wird das überschüssige Quecksilber von dem festen Amalgam getrennt, welches auf 2 Theile Gold 1 Theil Quecksilber enthält. Die Bronze wird roth geglüht, in verdünnte Schwefelsäure gelegt, um die Oxyde aufzulösen, und dann in concentrirte Salpetersäure einen Augen-

blick eingetaucht. Die gereinigte Oberfläche amalgamirt man mit einer messingenen Kratzbürste, welche man zuerst in eine verdünnte Auflösung von Quecksilber in Salpetersäure taucht und dann auf das Goldamalgam drückt, so dafs daran etwas davon haften bleibt. Die Gegenstände werden darauf auf einen Rost gelegt und durch untergelegte Kohlen in einem Ofen allmählig so stark erhitzt, bis das Quecksilber sich verflüchtigt (bei der Verflüchtigung des Quecksilbers mufs man für einen Luftzug sorgen, damit der Arbeiter die Dämpfe nicht einathmet); sie werden darauf mit Essig und einer Kratzbürste gereinigt. Die Gegenstände und die Stellen, welche Glanz erhalten sollen, werden mit Blutstein polirt. Ein mattes, schön gelbes Aussehn erhalten sie, wenn man ein Gemenge von 8 Th. Salpeter, 7 Th. Kochsalz und 5 Th. Alaun darauf aufträgt und sie bis zum Schmelzen des Gemenges erhitzt, welches man nachher mit Wasser auflöst. Auf dieselbe Weise vergoldet man Silber; nur wenn das Silber mehr als 4 Loth Kupfer enthält, wendet man die Quecksilberauflösung an.

Versilberung

787. Mit Silberamalgam versilbert man auf ähnliche Weise, wie man mit dem Goldamalgam vergoldet. Thermometer- und Barometer-Scalen, Zifferblättern und andern Gegenständen giebt man einen dünnen Ueberzug von Silber, wenn man die Oberfläche derselben mit einem Gemenge reibt, welches Chlorsilber enthält; das Zink und das Kupfer der Gegenstände zerlegen das Chlorsilber und scheiden Silber aus, welches die Oberfläche derselben überzieht. Man nimmt dazu 1 Th. Chlorsilber, 2 Th. Pottasche, $\frac{2}{3}$ Th. geschlämmte Kreide und 1 Th. Kochsalz, welche man durch Reiben aufs Innigste mengt; einen benetzten Kork taucht man in das Gemenge und reibt die zu versilbernden Gegenstände damit.

vermittelst Chlorsilber.

Galvanoplastik.

788. Die Methode, im Feuer zu vergolden und zu versilbern, welche, weil dabei Quecksilber als Dampf entweicht und das Einathmen desselben durch den Arbeiter kaum verhindert werden kann, der Gesundheit sehr nach-

theilig ist, ist jetzt durch die Vergoldung vermittelst der galvanischen Säule, die aufserdem wohlfeiler und leichter ausführbar ist und viele besondere Vortheile gewährt, deren Erreichung zum Theil noch geheim gehalten wird, verdrängt worden. Auf diese Weise vergoldet man Bronze, Messing, Kupfer, Silber, Platin, Packfong, Stahl, Eisen und Zinn, letzteres jedoch mufs man vorher noch sehr schwach verkupfern. Man wendet dazu einen Apparat von vier bis sechs Paaren an, die Kupfer- und Zinkcylinder biegt man aus Blechen zusammen, welche man entweder so ausschneidet, dafs ein Zinklappen *b* von $\frac{1}{2}$ Zoll Breite und 2 Zoll Länge, und ein Kupferlappen *a* von derselben Breite und 4 Zoll Länge zurückbleibt, oder man löthet solche Lappen an die ausgeschnittenen Bleche an. Die Höhe der Cylinder kann $5\frac{1}{2}$ bis 6, der Durchmesser des kupfernen Cylinders $2\frac{1}{2}$ und der des Zinkcylinders $1\frac{3}{4}$ Zoll, oder so viel betragen, dafs in den ersten das thönerne Gefäfs *yy* bequem hineingeht und der Zinkcylinder bequem in das Gefäfs. Dieses Gefäfs, welches dieselbe Höhe wie die Cylinder haben kann, besteht aus gebranntem unglasirten Pfeifenthon, welcher also den Flüssigkeiten einen langsamen Durchgang verstattet; es hat unten einen Boden. In die gläsernen Gefäfse stellt man zuerst den kupfernen Cylinder, dann das Thongefäfs mit dem Zinkcylinder und stellt die gläsernen Gefäfse und die Cylinder so, dafs der aufrecht gebogene kupferne Lappen des einen Paares den aufrecht gebogenen Zinklappen des andern Paares berührt.

Der Apparat zur Galvanoplastik.





Durch Reiben mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und darauf mit Quecksilber hat man vorher die Zinkcylinder und den Zink- und Kupferlappen an der Stelle, wo sie sich berühren, amalgamirt. Durch starke messingene Klammern *h*, die ein wenig federn, verbindet man die Lappen *a* und *b* mit einander, so wie zwei Platindrähte mit dem freien Zink- und Kupferlappen *s* und *e*. Vermittelst eines Trichters giefst man in das gläserne Gefäfs eine gesättigte Kupfervitriolauflösung und in das thönerne eine gesättigte Kochsalzlösung; der Rand des thönernen Gefäfses mufs etwas aus diesen Flüssigkeiten herausragen.

Die Flüssigkeit zum Vergolden,

789. Als Flüssigkeit zum Vergolden wendet man eine Auflösung von Kaliumgoldcyanid an, welche man am bequemsten bereitet, wenn man 1 Th. Gold in Königswasser auflöst, die Auflösung im Wasserbade bis zur Trockne abdampft, und den im Wasser aufgelösten Rückstand zu 300 Th. einer wässerigen Flüssigkeit hinzusetzt, worin 10 Th. Cyaneisenkalium (Blutlaugensalz) aufgelöst sind. Das Berlinerblau, welches sich nach einiger Zeit absetzt, ist für die Operation wenig störend, doch kann man es durch Filtration entfernen. Diese Flüssigkeit giefst man in eine Platinschale, oder wenn man keine von gehöriger Gröfse besitzt, in eine Porzellanschale, in die man dünn ausgewalztes Platinblech hineinlegt; mit dem Platin verbindet man den Draht des Kupferlappens und den zu vergoldenden Gegenstand hängt man vermittelst des Drahtes des Zinklappens in die Flüssigkeit so hinein, dafs er ganz untergetaucht ist, aber in keiner Berührung mit der Platinschale oder dem Platinblech steht. Sehr zweckmäfsig ist es, wenn man einen starken Kupferdraht *ii* (s. §. 791.) zwischen eins der Paare einschiebt — durch Klammern kann man ihn leicht mit den Zink- und Kupferlappen verbinden — und darüber eine kleine Boussole *g* stellt, um die Stärke der Säule zu beobachten.

Die Vergoldung beginnt sogleich beim Eintauchen und nach der Länge der Zeit, der Abweichung der Magnetnadel und der Concentration der Flüssigkeit kann man genau die Quantität Gold, womit man einen Gegenstand überziehen will, bestimmen. Erwärmt man die Schale, etwa mit einer Spirituslampe, so geht der Procefs viel schneller von Statten. Bei 60° setzt sich in derselben Zeit ungefähr 4 Mal so viel Gold ab als bei 15°.

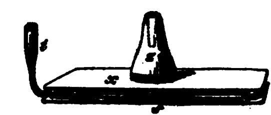
Mit demselben Apparate und denselben Vorrichtungen kann man Metalle mit Zink, Kupfer, Silber und Platin und noch mit andern Metallen überziehen. Will man Stahl und Eisen mit Zink überziehen, so wendet man als Flüssigkeit eine Auflösung von Zinkoxyd in wässerigem Kali an und nur 2 Plattenpaare; bei der Verkupferung von Zink, Eisen, Stahl u. s. w. 1 Th. Cyankupferkalium in 100 Th. Wasser aufgelöst und 6 Plattenpaare. Um Eisen, Stahl, Gufseisen, Zink, Bronze, Messing, Zinn und, etwa zu Verzierungen, Gold zu versilbern, wendet man als Flüssigkeit eine Auflösung von 1 Th. Cyansilber und 10 Th. Blutlaugensalz in 100 Th. Wasser an. Sehr fördernd ist es, wenn man die genannten Gegenstände sehr dünn verkupfert. Zum Platiniren wendet man eine Auflösung von Kaliumplatinchlorid in wässerigem Kali an.

zum Verzinken, zum Verkupfern, zum Versilbern, zum Platiniren.

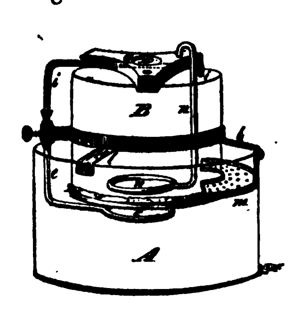
Ueberzieht man einen metallenen Gegenstand mit einer dünnen Schicht von Wachs oder Kupferstecherfirnifs und nimmt diesen an einzelnen Stellen weg, so kann man diese versilbern, verkupfern oder vergolden, und auf diese Weise Zeichnungen mit verschiedenen Metallen hervorbringen.

790. Nur mit zwei Metallen, nämlich mit Kupfer und Gold, ist es bisher gelungen, sie in compacten Massen auf andere Metalle auszufällen. Man wendet dazu entweder nur ein Paar derselben Säule an, oder verbindet die Zinkcylinder mit einander und eben so die kupfernen, so dafs sie nur ein Paar ausmachen. Den Gegenstand, welcher z. B. mit Kupfer überzogen werden soll, stellt oder legt man in ein Gefäfs und ein dickes etwas

größeres Kupferblech so nahe als möglich entweder ihm gerade gegenüber oder über denselben; beide verbindet man mit der Säule und gießt dann in das Gefäß eine concentrirte Kupfervitriolauflösung. Das Original überzieht man an einigen Stellen mit Wachs, damit man das abgelagerte Kupfer davon trennen kann, z. B. bei einer Münze den Rand. Auf das abgelagerte, losgetrennte Kupfer kann man wieder Kupfer niederschlagen und erhält dadurch eine dem Original in jeder Hinsicht treue Copie. Auf diese Weise hat man Kupferstiche vervielfältigt und mit der Copie gelungene Abdrücke erhalten. Für Versuche dieser Art wendet man eine Kupferplatte *s* an; auf diese Platte legt man den abzuformenden Gegenstand, die Platte *v* z. B., und darauf zwei Hölzchen oder etwa zwei Stückchen eines Wachsstocks *rr* und auf diese die Kupferplatte *x*, auf welche man den kupfernen Kegel *z* setzt, der unten etwas amalgamirt wird. Durch das Näpfchen *t* und den Kegel *z* verbindet man den Apparat mit der Säule.



791. Kleinere Gegenstände formt man ab, indem man ein amalgamirtes Zinkstück auf den Ring *n* und den Gegenstand auf den Ring *e* legt; beide sind durch Blase, welche man unten um den Cylinder *B* gebunden hat, getrennt und mit einander so verbunden, daß eine vollständige metallische Leitung Statt findet. Die in dem Holzapparat eingefaßte Boussole *g* dient dazu, die Stärke der Säule zu beurtheilen. Auf das Sieb *m* legt man Krystalle von Kupfervitriol, in das Gefäß *A* gießt man eine gesättigte Kupfervitriollösung und in das Gefäß *B* Wasser, zu welchem man ungefähr 12 p. C. Schwefelsäure hinzugesetzt hat. Will man Gyps- oder



Wachsabdrücke, in Wachs geformte Gegenstände abformen, so überzieht man diese mit Graphit, welchen man mit Wasser zu dem dünnsten Brei angerieben hat; andere Gegenstände mufs man vorher in Gyps, oder was besser ist, in Stearinsäure abgiefsen und diese formt man dann ab.

Das Blattgold.

792. Zum Blattgold nimmt man das reinste Gold, welches man erhalten kann, weil es durch fremde Beimengungen an Dehnbarkeit verliert; häufig verwendet man dazu Ducaten.

Bereitung desselben.

Es wird geschmolzen und in kleine Stangen gegossen, welche zuerst ausgehämmert, dann ausgewalzt und zuletzt wieder ausgehämmert werden, indem man sie um einen flachen hölzernen Stab windet. 20 Ducaten geben ein Blech von 50 Fufs Länge und 1 Zoll Breite, welches man in Stückchen von 1 Zoll Länge zerschneidet. 180 solcher Stückchen werden zwischen Pergamentblätter von 3 Zoll Länge und Breite gelegt, die man in ein doppeltes Futteral aus Pergament steckt, damit sie sich nicht verschieben und öffnen können; jedes Stückchen ist demnach durch ein Pergamentblättchen von dem andern getrennt. Auf das Paquet wird, indem man es herumdreht und umkehrt, so lange geschlagen, bis die Goldstückchen 2½ Zoll breit und lang sind, dann werden sie in einer eisernen Kapsel ausgeglüht, zwischen gröfsere Pergamentblätter gelegt und so lange geschlagen, bis sie 3¼ Zoll breit und lang sind; 30 Blätter legt man dann über einander und zerschneidet sie in 4 gleiche Theile. 750 solcher Blätter legt man zwischen Goldschlägerhäutchen, wozu man die seröse Haut des Blinddarms vom Ochsen nimmt, klebt zwei Häute zusammen, und überpinselt sie zuerst mit Spiritus und dann mit Eiweifs. Zwischen diesen, welche gleichfalls durch ein Futteral zusammengehalten werden, schlägt man die Goldblättchen so lange, bis sie die Gröfse der Häutchen haben, 5¼ Zoll nämlich lang und breit sind; dann werden sie in 4 Theile geschnitten, wieder zwischen die Häutchen gelegt und so lange geschlagen, bis sie abermals

$5\frac{1}{4}$ Zoll lang und breit sind. Diese Blättchen zerschneidet man in 4 Theile und legt sie in Bücher aus rothem Papier. Es vergeht fast ein Jahr, bis die Häutchen die nöthige Glätte erreicht haben; sie werden 6 bis 8 Jahre vom Goldschläger gebraucht, und dann von den Schlägern des unechten Blattgoldes benutzt. Ueber und unter den Häutchen mit den Goldblättchen liegen 20 leere Blätter, und ein gefärbtes Blatt, welches in der Mitte liegt, theilt das Packet in zwei Hälften, welche man häufig umwendet, damit die inneren Blätter nach Aufsen kommen. Man erhält kaum die Hälfte des angewandten Goldes in gut ausgeschlagenen Blättern. Der Abfall wird gröfstentheils wieder eingeschmolzen; ein kleiner Theil wird mit Gummiwasser angerieben und als Muschelgold verkauft.

Auf dieselbe Weise werden Silber, Platin zu feine Blättern, Bronze zu unechtem Blattgold, und eine Legirung von Zinn und Zink zu unechtem Blattsilber geschlagen.

Anwendung desselben.

Das Blattgold wird in grofser Menge zum Vergolden von Metall, Holz, Stein u. s. w. gebraucht. Der Gegenstand wird zuerst mit Bleiweifs und Leinölfirnifs überstrichen, darauf trägt man eine Farbe auf, die dem Golde ähnlich ist, gewöhnlich Ocker mit altem Leinöl angerieben; ist diese so weit getrocknet, dafs sie nur wenig an den Fingern klebt, so legt man das Blattgold auf und drückt es mit Baumwolle an. Diese Vergoldung widersteht sehr lange der Einwirkung der Witterung, so dafs man sie zum Vergolden von Figuren auf Thürmen, von Schildern u. s. w. allgemein anwendet. Eisen und Stahl vergoldet man mit Blattgold ganz oder stellenweise, wenn man die Oberfläche derselben durch Salpetersäure anätzen läfst, sie bis zum Anlaufen erhitzt, und dann das Goldblatt auflegt und mit einem Polirstahl überfährt; nur an den rauhen angeätzten Stellen bleibt das Gold haften. Man vergoldet auf diese Weise Zeichnungen auf Messerklingen, Gewehrläufen u. s. w. Den Schnitt der Bücher macht man zuerst eben, dann überstreicht man

ihn mit Kleister, glättet ihn, und überzieht ihn mit einer dünnen Schicht von verdünntem Eiweifs; während diese noch nafs ist, legt man das Goldblatt darauf. Leder überzieht man mit einer Schicht Eiweifs, läfst es trocknen, überpinselt es mit Baumöl, legt das Goldblatt darauf, und drückt dann mit einem heifsen Stempel die Figur, die Buchstaben u. s. w. darauf ein; von den Stellen, wo der Stempel nicht drückte, kann man durch vorsichtiges Reiben das Gold leicht wegnehmen.

Die Münzen.

Silber- und Goldgehalt der Münzen.

793. In den preufsischen Thaler-Stücken beträgt der Silbergehalt 12 Loth, in den Fünfsilbergroschen- oder $\frac{1}{6}$ Thlr.-Stücken $8\frac{1}{3}$ Loth, in den halben und ganzen Silbergroschen-Stücken 4 Loth 10 Grän, in den Zwei-Thaler-Stücken und in den französischen Silbermünzen 14 Loth $7\frac{1}{5}$ Grän (90 p.C.); in den holländischen Ducaten beträgt der Goldgehalt 23 Karat 6 Grän, in den preufsischen Goldmünzen 21 Karat 8 Grän. Den Gehalt der Münzen an edlen Metallen nennt man das Korn, das Gewicht, das Schroot derselben. Thaler-Stücke und Fünfsilbergroschen- oder $\frac{1}{6}$ Thlr.-Stücke werden nach dem wirklichen Werth ausgeprägt. Eine Mark feines Silber hat den Werth von 14 Thalern. Ein Thaler, welcher 1,5238 Loth wiegt, enthält $1\frac{1}{7}$ Loth Silber; 6 Fünfsilbergroschen-Stücke, welche 2,1942 Loth wiegen, enthalten *) gleichfalls $1\frac{1}{7}$ Loth Silber. Beträgt der Preis des feinen Silbers $13\frac{3}{4}$ Thaler für die Mark, so ist kein Verlust beim Ausmünzen; steigt er höher, so stellt man das Münzen ein; ist jedoch ein dringendes Bedürfnifs nach ausgemünztem Gelde vorhanden, so geschieht das Ausmünzen mit Verlust für den Staat.

Das

794. Die Metalle, deren Gehalt gleich bei der Einlieferung

---

*) Da zwischen verschiedenen Städten der Wechselcours oft um 1 p. C. schwankt, so dafs z. B. in Hamburg, wenn von Berlin aus dort viele Zahlungen zu machen sind, der Thaler dort $\frac{3}{10}$ Silbergroschen weniger werth ist, so ist es vortheilhaft, baares Geld zum Umschmelzen hin zu senden, und bei solchen Gelegenheiten kann man mit Vortheil aus gemünztem Silber das darin enthaltene Gold gewinnen.

ermittelt wird, trägt man in dem gehörigen Verhältnisse in Graphittiegel ein, die man vorher bis zum Rothglühen erhitzt, wodurch man leicht jeden Sprung entdecken kann. Die geschmolzene Masse rührt man gut um, und nimmt davon eine Probe zur Untersuchung, aus welcher sich ergiebt, ob man noch von dem einen oder dem andern Metall zuzusetzen hat. Das Metall wird mit Kelten in Formen von Gufseisen eingetragen und in Stäben (Zainen) von 15 Zoll Länge, 3 bis 4 Linien Dicke und von etwas gröfserer Breite als der Durchmesser der Münze gegossen. Diese Stangen werden zu Blechen, von der Dicke der Münze, unter einem Walzwerk ausgestreckt, welches so sorgfältig gearbeitet ist, dafs die Bleche gerade bleiben und eine gleichmäfsige Dicke erhalten. Während des Walzens werden die Stangen in einer grofsen eisernen Muffel, die nach dem Einsetzen verschlossen wird, mehrere Male ausgeglüht. Aus den Blechen werden, mittelst eines Durchschnitts, runde Platten von der Gröfse der Münze ausgestofsen. Der Durchschnitt, wie er für kleinere Münzen zweckmäfsig ist, wird, sowohl um runde Platten überhaupt, als auch, mit kleinen Abänderungen, um Löcher in Metallplatten zu machen, von verschiedenen Metallarbeitern sehr häufig angewandt. Zwischen zwei massiven Ständern bewegt sich der Schieber *d* auf und nieder; in diesem ist unten der stählerne Cylinder *o* befestigt. Durch die Schraube *B*, welche ein dreifaches Gewinde hat, wird der Schieber heruntergedrückt, und durch die Stangen *bb*, welche in der auf dem Ende der Schraube frei aufliegenden Platte *t* befestigt sind, wieder in die Höhe gehoben. Der Arbeiter bewegt den Balancier *C* mit den schweren Schei-

Schmelzen.

Das Giefsen.

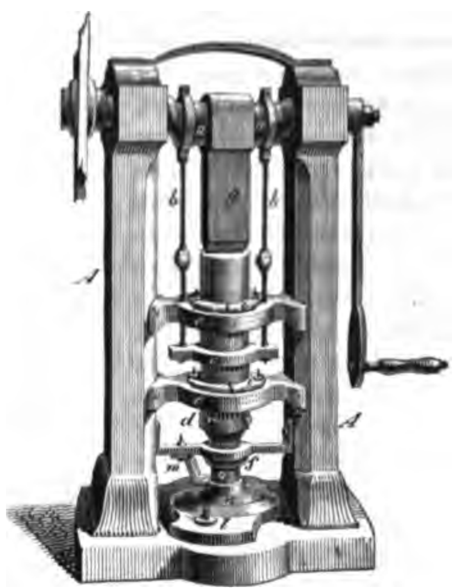
Das Auswalzen zu Blechen.

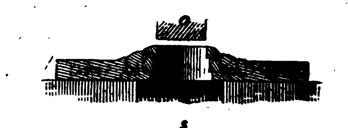
Das Ausstofsen der runden Platten.

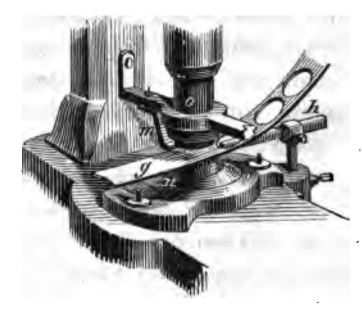


ben *G* vermittelst der Handhabe *J*; durch eine Umdrehung der Schraube um einen Viertel-Kreis wird der Schieber so tief gesenkt, dafs der Cylinder *o* in den stählernen Ring *n* hineingeht.

Bei dem Durchschnitt für gröfsere Münzen wird der Schieber vermittelst eines Krummzapfens *aa*, welcher durch eine Dampfmaschine oder vermittelst Menschenkraft durch eine Kurbel in Bewegung gesetzt wird, auf und nieder bewegt. Beim Niedergehen drückt das Stück *g*, welches frei in einer Vertiefung des Cylinders *d* liegt, denselben herunter. Das Heraufgehen geschieht durch die Stangen *bb*, welche in dem Ringstück *c* befestigt sind, das in einer Nuthe des Cylinders liegt. Die Schieberbacken *ee*, in welchen eine Buchse von Messing *i* liegt, die mit Schrauben angezogen werden kann und dicht an den Cylinder anschliefst, bewirken, dafs dasselbe in gerader und stets in derselben Richtung auf und nieder geht. Mit Schrauben ist in dem Cylinder *d* der stählerne Cylinder *o* befestigt, der durch das Ringstück (den Abdrücker) *f* in derselben Richtung erhalten wird. Die Unterlage *n* liegt in dem eisernen Ueberwurf *r*, welcher auf der unteren Platte mit der Schraube *l* befestigt wird. In die Unterlage wird der Ring *u* gelegt, welcher aus gehärtetem Stahl besteht, und dessen obere Kante zu einer scharfen Schneide geschliffen ist. Damit das Blech *g* die gehörige Lage erhält, so legt man es zur linken Seite an den Ansatz *m*, und schiebt es jedes Mal so weit fort, dafs die Kante des letzten Lo-





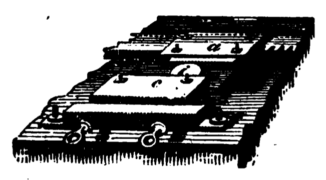


ches gegen die Spitze des Stabes *h* stöfst, die man so stellen kann, dafs zwischen jedem Loche nur ein kleiner Zwischenraum bleibt. Beim jedesmaligen Heruntergehen wird eine Scheibe von dem Durchmesser des Cylinders *o* ausgestofsen, welche durch das Loch *s* in einen Kasten fällt. Das Blech bleibt alsdann an dem Cylinder *o* sitzen und wird beim Heraufgehen desselben durch den Abdrücker *f* abgestreift. Die Platten werden geglüht und darauf justirt, auf der einen Schale einer Wage liegt das richtige Gewicht, und auf die andere legt man die Platte; die zu leichten Platten werden eingeschmolzen, die zu schweren werden auf der einen Fläche vermittelst des sehr scharfen hobelartigen Eisens einer kleinen, durch den Arbeiter dirigirten Schabemaschine abgeschabt, wobei ein kleiner Gewichtsverlust, welcher bei der weitern Verarbeitung, dem Beitzen, Statt findet, mit berücksichtigt wird. Durch diese Schabemaschinen werden nicht allein die Feilstriche, welche früher nach dem Prägen noch sichtbar blieben, vermieden, sondern auch Schabespäne geliefert, welche nicht wie die frühere Feilung mit Eisen- oder Stahltheilen verunreinigt sind.

Das Ausglühen und Justiren.

795. Den Rand der Platte macht man bei den gröfseren Münzen vor dem Prägen zuerst glatt, und versieht ihn dann mit Schrift oder Verzierungen, indem man sie zwischen zwei gehärtete stählerne Rändeleisen prefst; das eine liegt fest, das andere wird mit einer Kurbel oder andern Vorrichtung bewegt. Auf den einander zugekehrten Seiten dersel-

Das Rändeln.



ben, welche gewöhnlich gerade, einander parallel und etwas weniger als um den Durchmesser der Münze von einander entfernt sind, steht die Zeichnung oder Schrift, und zwar auf jedem die Hälfte, gewöhnlich erhaben, damit sie auf der Münze vertieft erscheint. Die Platte *i* wird vermittelst einer Vorrichtung zwischen die Rändeleisen geschoben, und das eine so weit fortbewegt, dafs die Münze eine halbe Umdrehung macht, so dafs die eine Hälfte ihres Randes von dem einen, die andere von dem andern Rändeleisen den Eindruck erhält. Dies geschieht mit einer solchen Kraft, dafs an beiden Seiten der Rand sich zu einem kleinen Ringe aufwulstet, welcher beim weitern Prägen sich in die Vertiefung an der äufsern Kante der Stempel einlegt und dadurch stets etwas höher bleibt als das Gepräge, so dafs dieses beim Aufliegen geschützt ist. Den Platten zu ganzen Silbergroschen giebt man einen glatten Rand. Die halben Silbergroschen werden nicht gerändelt.

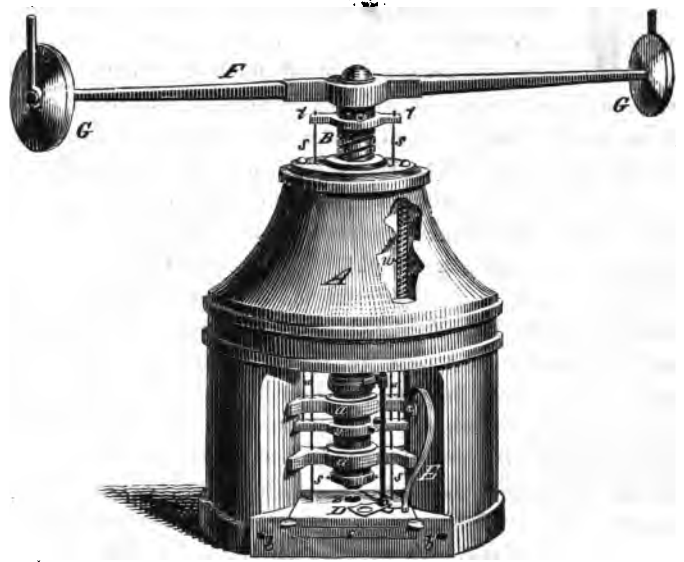
Das Reinigen der Platten.

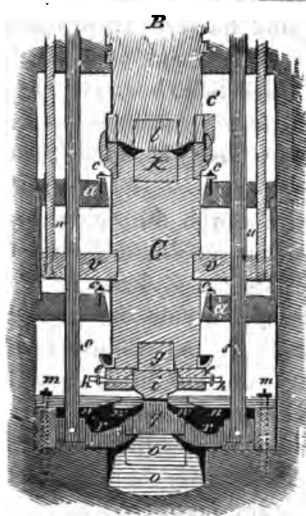
796. Die gerändelten Platten werden in einer grofsen eisernen Pfanne, die man in die Muffel hineinschiebt, geglüht und bei den Silbermünzen noch heifs in ein sogenanntes Spitzfafs geschüttet, worin, um das Kupferoxyd, womit die Platten bedeckt sind, wegzunehmen, Schwefelsäure enthalten ist, welche man nach dem Gehalt der Platte mit sehr viel Wasser verdünnt; das Spitzfafs hat eine geneigte Stellung und wird um seine Axe gedreht. Bei den Goldmünzen läfst man die Platten nach dem Glühen wieder kalt werden und dann in kupfernen Becken mit verdünnter Schwefelsäure kochen. Es bleibt alsdann eine dünne reine Silber- oder Goldschicht auf der Oberfläche der Platte zurück. Um sie vollständig zu reinigen, werden die gröfsern Silbermünzplatten zwischen zwei Bürsten einer besondern kleinen Maschine mit Kohlenpulver und Wasser abgerieben, die kleinern mit gepulvertem Weinstein und sehr wenig Wasser in Fässer, welche man um ihre Axe sich drehen läfst, geschüttet. Die Goldmünzplatten werden dagegen mit gepulvertem Weinstein in starken Zwillichbeuteln hin und her gerieben. Darauf werden sie abgespült, in kupfernen,

durchlöcherten Becken erwärmt und hierin mit einem leinenen Lappen abgerieben und so getrocknet.

Das Prägewerk.

797. Zum Prägen der Münzen und des Stempels wird





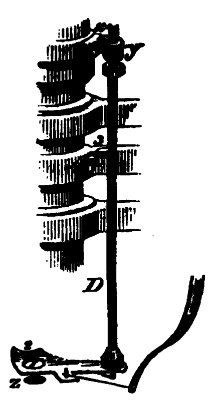
dieselbe Maschine angewandt. Der Schieber *C* wird durch die Schraube *B*, welche ein dreifaches, flaches Gewinde hat, hinuntergestofsen; es bedarf nach der Kraft, welche man anwenden will, einer Drehung von 60° bis 180°. Oben an der Schraube ist ein Schwengel *F*, und an diesen sind die Schwungkugeln *G* befestigt. Das Heruntergehen der Schraube und der Stofs wird bewirkt, indem die Arbeiter den Schwengel mittelst Riemen an sich ziehen oder mit der Hand von

sich stofsen. Wenn der Stofs erfolgt ist, wird durch die Elasticität der Unterlagen der Schieber in die Höhe gehoben, und der zurückgehende Schwengel mit den Schwungkugeln schlägt gegen einen, über mehrere Federn straff angezogenen Riemen. Der Schieber C wird nach dem Stofs durch zwei starke Federn w wieder gehoben. In diesen Federn stecken die Stangen u, die oben mit einer über das Ende der Feder übergreifenden Platte u' versehen und unten in das Ringstück v eingeschroben sind; beim Heruntergehen wird die Feder, welche mit ihrem untern Ende aufliegt, zusammengedrückt. Die Schraube B liegt mit ihrem eingelegten gehärteten stählernen Pfropfen l auf dem des Schiebers k frei auf. Der Schieber bewegt sich in den Backen aa, die in dem Ständer befestigt sind, auf und nieder; in den Backen liegen, um bei jedem Ausschleifen gleich nachhelfen zu können, Buchsen cc, die man durch Schrauben anziehen kann. In dem Augenblick, wenn die beiden Stempel die Platte berühren, fafst die Knagge c' der Schraube eine ihr gegenüberstehende Knagge des Schiebers, wodurch dieser ein wenig gedreht und somit eine leichtere und bessere Ausprägung bewirkt wird. Das Ringstück v besteht aus zwei Theilen, die, wenn sie in die Nuthe des Schiebers eingelegt worden sind, durch Schrauben fest zusammengezogen werden; unten in den Schieber ist aus gehärtetem Stahl das Stück g eingelegt.

Das Prägen.

798. Der Oberstempel i wird durch die Schrauben hh in dem Ring e befestigt, welcher an den Schieber C von unten angeschroben ist, so dafs der Cylinder g den Stempel i berührt. Der Unterstempel q ruht auf dem in den Ambofs o eingelegten Stahlstück o'; der Ambofs kann vermittelst der vier Schrauben b von Aufsen so gestellt werden, dafs die einander zugekehrten Flächen des oberen und unteren Stempels parallel sind. Beim Prägen liegt die Münze in dem Ring $u'u'$; ist der Stofs erfolgt, so wird beim Zurückgehen der Schraube das obere Ringstück tt, woran die in den Balken rr eingeschrobenen Stan-

gen ss befestigt sind, und durch den Balken der Stempel q so stark gehoben, dafs die Fläche des Stempels mit der oberen Fläche des Prägeringes $n'n'$ in einer Ebene liegt, und die darauf liegende Münze durch die Platte D (s. §. 797.) weggeschlagen werden kann. Durch zwei starke Federn, welche auf die den Stempel umgebende Hülse drücken, wird derselbe beim Niederfallen des Ringes tt und der Stangen ss wieder in seine frühere Lage zurückgebracht. Beim Zurückgehen der Schraube wird durch den an derselben befestigten Ansatz x, und durch die Nase y die Zubringerstange D so weit gedreht, dafs das Loch 1 über dem Loche Z steht; in das Loch 1 wirft der Arbeiter vor dem Drehen die zu prägende Scheibe der Münze. Wenn nun die Zubringerstange D sich dreht, so schiebt die unten an derselben befestigte Platte die geprägte Münze weg, und wenn dann die neue Scheibe über dem Loche sich befindet, so wird die Stange D durch den Ansatz 3, dessen oberes Ende geneigt ist, gehoben, und die Scheibe bleibt in dem Ring liegen; ist darauf beim weiteren Drehen der Schraube die Nase y bei dem Ansatz x vorübergegangen, so zieht die Feder die Aufbringeplatte wieder zurück. Statt der Schraube wendet man jetzt bei dem Münzprägen, um den Schieber C herunterzudrücken, eine Kniepresse an, die mit einer sehr sinnreichen Vorrichtung versehen ist, durch welche, wenn durch einen Zufall zwei Platten oder gar keine Platte zwischen die Stempel gekommen sind, das Heruntergehen des Oberstempels unterbrochen wird. Auf diese Weise sind die Stempel vor Unfällen, die sonst wohl durch jenen Zufall eintraten, geschützt. Die Kniepresse, wobei auch auf sinnreiche Weise die drehende Bewegung des Oberstempels während des Prägedrucks angewendet ist, wird durch eine Dampfmaschine in Bewegung gesetzt und gewährt hierdurch grofse Vortheile gegen die Schraubenwerke.



Beim Prägen der Goldmünzen liegt die Goldplatte in einem in drei Theile zerschnittenen Ring, dessen innerer Rand (wie bei den Preufsischen Goldmünzen) mit einer Verzierung oder mit Buchstaben vertieft versehen ist. Wenn durch das Heruntergehen des Schiebers die Prägung geschieht, so werden dadurch zugleich vermittelst Keile die Theile des Ringes, zwischen denen ein kleiner Zwischenraum ist, an die Platte angedrückt, die dadurch die Randverzierung erhaben erhält.

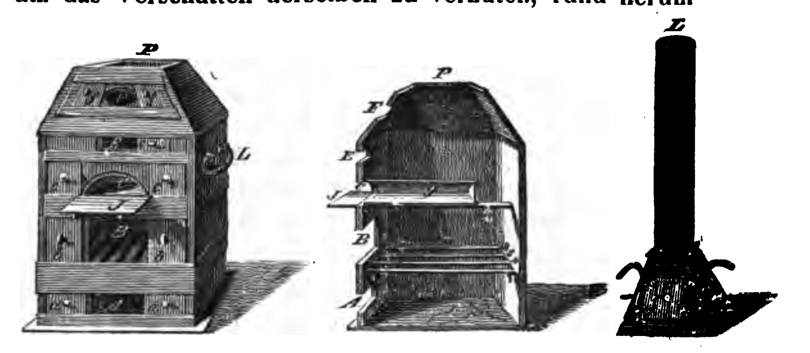
Das Prägen der Stempel

799. Der Kopf zum Münzstempel wird erhaben vom Stempelschneider (Medailleur) geschnitten und darauf gehärtet. Den Kopf prägt man in weichem Stahl ab, und corrigirt ihn und schlägt die Schrift vermittelst Punzen vertieft darin ein. Von diesem Stempel (Matrize) wird, nachdem er gehärtet, ein Abdruck gemacht (Patrize), und von diesem, nachdem er gleichfalls gehärtet, der Stempel *a*, womit die Münze geprägt wird. Das Prägen dieses Stempels *a* geschieht unter dem Schieber *C*, worin blos der Cylinder *g* eingelegt ist, welcher unmittelbar auf den Stempel drückt; das weiche Stahlstück, worin man den Stempel abdrücken will, liegt in einem Ring, welcher nach Aufsen aus Eisen, nach Innen aus Stahl besteht, und ruht auf einem Ambofs, welcher in die untere Platte des Prägewerks, die beim Stempelprägen aus einem massiven Stück besteht, eingelegt ist. Der Stempel *c* liegt gleichfalls in einem ähnlichen Ring *d*; die Gestalt der Ringe richtet sich nach der der Stempel. Durch einen halbkreisförmigen Ausschnitt, welcher auf *A* und an *d* gelegt wird, bewirkt man, dafs die Patrize genau über dem weichen Stahlstück *b* steht. Zuerst giebt man einen gelinden Stofs, dann verstärkt man die Stöfse, und fährt mit ihnen so lange fort, indem man dazwischen den Stempel *b* in einem eisernen Kasten zwischen Kohlenpulver ausglüht, bis die Ausprägung vollständig erfolgt ist.

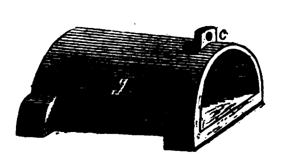
800. Bei den Proben auf Silber, Gold u. s. w. mufs man sehr häufig die zu untersuchenden Substanzen beim Zutritt der Luft erhitzen; dieses geschieht in der Muffel *g*, die in einen Windofen aus Eisenblech eingesetzt wird, welchen man inwendig stark mit Charmotte ausfüttert. Auf den Roststäben 1. 2. 3. u. s. w. liegen die Holzkohlen, welche man gewöhnlich als Brennmaterial verwendet. Die Oeffnungen *A*, *B*, *E* und *F* können mit Schiebern verschlossen werden zur Regulirung des Zuges, welchen man durch Aufsetzen des Doms *L* verstärken kann. Die Kohlen werden entweder durch die Oeffnung *P*, welche, um das Verschütten derselben zu verhüten, rund herum

Die Silber-, Gold-, Blei- und Kupfer-Probe.

Der Probirofen.



mit einem trichterförmigen Eisenblech umgeben ist, oder durch die Thür des Doms aufgegeben, so dafs die Muffel stets mit brennenden Kohlen umgeben ist. Die Muffel *g* wird aus Gufseisen oder einer feuerbeständigen Tiegelmasse verfertigt. Oben ist ein Bügel *c* angegossen, durch welchen ein Bolzen geht, der oberhalb der Oeffnung *C* durch die Vorderwand des Ofens durchgeht und angeschroben wird; unten ruht sie auf und an einer Querstange, so dafs sie ohne andere weitere Unterstützung in dem Ofen hängt. Durch grofse Kohlen, welche man vorn in die Muffel legt, kann man den Luftzug in dieselbe vermindern und die Temperatur der Muffel erhöhen. Auf die Platte *J* stellt man die Gegenstände, welche man in die



Muffel hineinsetzen will oder herausnimmt. Die Gröſse des Ofens richtet sich nach der Anzahl von Proben oder Versuchen, welche man darin auf einmal anstellen will.




Zum Rösten wendet man entweder Schalen aus Tiegelmasse mit ganz flachem Boden *BB'*, oder mit einer kugelförmigen Vertiefung (Scherben) aus feuerbeständigem Thon *CC* von $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{4}$ Zoll Durchmesser an; zum Abtreiben kleine Gefäſse *f* mit einer kugelförmigen Vertiefung, von 1 Zoll Durchmesser und $\frac{3}{8}$ Zoll Höhe, welche man Kapellen nennt. Man verfertigt diese in Berlin mit $\frac{3}{4}$ ausgelaugter Asche von harten Hölzern und $\frac{1}{4}$ gebrannten Knochen, welche pulverisirt, ausgelaugt und gesiebt werden. Mit der pulverförmigen Masse, welche man mit so viel Wasser, daſs sie zusammenbackt, versetzt, füllt man die Nonne *A*, drückt darauf mit dem Mönch *D*, bestäubt sie mit geschlämmter Knochenasche (Kläre) und drückt den Mönch noch ein Mal auf; dann legt man die Nonne umgekehrt auf ein Brett, und bewirkt durch einen Schlag darauf, daſs sich die Kapelle daraus ablöst. Die Kapelle muſs so porös sein, daſs sie ungefähr eine gleiche Gewichtsmenge Bleioxyd einsaugt, und so fest, daſs sie bei den gewöhnlichen Operationen nicht zerbricht.

Die Kapellen.



Silberprobe.

801. Den Silbergehalt einer Legirung von Silber und Kupfer bestimmt man durch Abtreiben mit Blei, dessen Quantität sich nach dem Kupfergehalt richtet, welchen man annähernd mit den Probirnadeln ermittelt. Man wendet dazu 16 Nadeln von 1 bis 16 Loth Silbergehalt an.

Die Probirnadeln.

Auf dem Probirstein, wozu man gewöhnlich Kieselschiefer, welcher schwarzer Quarzfels ist, anwendet, macht man mit der Legirung einen Strich, und neben diesem mit den Probirnadeln. Reines Silber giebt einen weiſsen, reines Kupfer einen rothen Strich; je mehr Kupfer eine Legirung enthält, um so mehr nähert der Strich dersel-

ben sich dem des Kupfers. $15\frac{1}{2}$ bis 16löthiges Silber erfordert 4, 15 bis $15\frac{1}{2}$löthiges 6, 14 bis 15löthiges 9, 13 bis 14löthiges 11, 11 bis 13löthiges 13, 6 bis 11löthiges 16 und 0 bis 6löthiges 20 Gewichtsmengen Blei.

Der Bleizusatz.

802. Man macht stets zwei Proben von derselben Legirung, welche bis auf $\frac{1}{1152}$ übereinstimmen müssen, und zwar nimmt man $\frac{1}{32}$ Loth zu jeder Probe; die abgewogene Probe wird in Papier gewickelt. Das Abtreiben geht am besten in Muffeln aus Gufseisen von Statten, welche weder zur Seite noch hinten Oeffnungen haben. Die Kapellen werden hinten in der Muffel zuerst stark erhitzt, damit jede Spur von Feuchtigkeit entweicht (abgeäthmet); vier Proben kann man auf einmal abtreiben. Zuerst legt man das Blei hinein, und wenn dieses geschmolzen ist und zu glühen oder zu treiben anfängt, die Legirung. Das Papier verbrennt sogleich, und wenn die Legirung mit dem Blei vollständig zusammengeschmolzen und wieder ins Treiben gekommen ist, so zieht man die Kapellen ganz nach vorn, und stellt sie in eine Reihe neben einander; durch vorgelegte Eisenstücke bewirkt man zunächst Abkühlung, späterhin Schutz gegen die abkühlende Luft. Wenn sich ein Theil Bleioxyd an die Kapelle, etwas von der flüssigen Kugel entfernt, krystallinisch ansetzt, so ist die Temperatur nicht zu hoch, und wenn auf der Kugel sich fortdauernd langsam aufsteigende Dämpfe und eine lebhafte Bildung von Oxydfarben zeigen, nicht zu niedrig. Wenn der Procefs dem Ende sich nähert, schiebt man die Kapelle etwas tiefer in die Muffel hinein, und wenn die Oberfläche spiegelhell hervorgetreten (Blick des Silbers) und erstarrt ist, so zieht man die Probe nach vorn, damit sie allmählig abkühle und das Silber nicht spratze. Es wird darauf aus der Kapelle genommen, mit einer Bürste gereinigt und dann gewogen; was es an Gewicht verloren hat, sind fremde Bestandtheile. Das Gelingen der Probe hängt von der Temperatur ab, welcher man die Kapelle aussetzt, und die das Probiren durch Erfahrung kennen lehrt. Durch eine zu hohe Temperatur und ein zu langsames Treiben

Das Abtreiben.

geht etwas Silber verloren, indem es entweder verdampft oder in die Kapelle als Oxyd sich einzieht.

Der Kapellenraub.

803. Bei 14 bis 15löthigem Silber geht beim Abtreiben auf der Holzaschen-Kapelle 1 bis $1\frac{1}{4}$ Grän, also ungefähr $\frac{3}{8}$ p. C. verloren, bei 10 bis 12löthigem $1\frac{1}{4}$ Grän, bei 4löthigem $\frac{1}{2}$ Grän, und bei 1löthigem $\frac{1}{8}$ Grän Silber verloren. Bei der Probe auf nassem Wege findet weder dieser Verlust Statt, noch ist man den Zufälligkeiten, welche beim Abtreiben kaum zu vermeiden sind, unterworfen, so dafs man den wahren Silbergehalt stets bis auf $\frac{1}{2000}$ ermittelt. Zu dieser Probe macht man eine Auflösung von 0,5427 Th. Chlornatrium in 99,4573 Th. Wasser; von dieser Auflösung fällen 100 Gramm 1 Gramm Silber. Durch Auflösung von 1 Gramm reinen Silbers in Salpetersäure, und durch Fällen vermittelst 100 Gramm der Auflösung überzeugt man sich, ob sie die richtige Zusammensetzung hat; wird das Silber davon nicht vollständig gefällt, so mufs man noch Kochsalz, entsteht beim Zusatz einer Silberauflösung eine Trübung, so mufs man noch Wasser zu der Kochsalzauflösung hinzusetzen. In ein Glas, woraus man durch das Rohr *e* bequem und mit Sicherheit tropfenweise ausgiefsen kann, giefst man 100 Gramm von dieser Auflösung; von der Legirung löst man 1 Gramm in 10 Gramm Salpetersäure von 1,178 specifischem Gewicht auf, und versetzt diese Auflösung mit der Kochsalzauflösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Die verbrauchte Menge der Auflösung bestimmt man durch Abmessen oder genauer durch Abwägen, woraus sich alsdann der Silbergehalt ergiebt; betrug z. B. die verbrauchte Menge 90,2 Gramm, so waren in der Legirung 90,2 p. C. Silber enthalten. Diese Methode ist sehr bequem, wenn man Legirungen von nahe demselben Gehalt an Silber, oder Legirungen, deren Gehalt man durch Abtreiben schon bestimmt hat, probiren will. Das Glas wird dem Maafse nach so eingetheilt, dafs 1 Theil 1 Gramm der Auflösung entspricht; man kann alsdann schnell fast die

Die Probe vermittelst einer Kochsalzauflösung.

ganze, zur Fällung des Silbers nöthige Menge zusetzen, und braucht nur beim Zutröpfeln der letzten Tropfen vorsichtig zu verfahren. Am zweckmäfsigsten ist es, wenn man zu den letzten Zusätzen eine Kochsalzlösung, welche $\frac{1}{1000}$ Gramm Silber entspricht, oder sollte man zuviel Kochsalz zugesetzt haben, eine Silberlösung, die $\frac{1}{10000}$ Silber enthält, anwendet. Um die Fällung zu befördern, mufs man die Flüssigkeit durch Schütteln oder auf andere Weise bewegen.

Die Goldprobe.

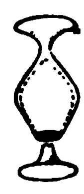
Scheidung durch die Quart.

804. Um das Gold vom Silber durch Salpetersäure zu trennen, mufs die Legirung nur ungefähr etwas mehr als $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts an Gold enthalten; enthält sie weniger, so wird ein Theil des Silbers, welcher vom Golde eingehüllt ist, von der Salpetersäure nicht aufgelöst werden, weil es nicht mit ihr in Berührung kommen kann; ist mehr Silber vorhanden, so bleibt das Gold als Pulver zurück und kann nicht bequem gewogen werden. Enthält die Legirung Kupfer, so bleibt beim Gold ein wenig Kupfer zurück, welches die Salpetersäure nicht ausziehen kann; eine solche Legirung mufs man zuerst mit Blei auf der Kapelle abtreiben, um das Kupfer abzuscheiden. Beim Abtreiben nimmt man doppelt so viel Blei, als bei der Silberprobe für denselben Gehalt der Legirung an Kupfer. Bei Legirungen, welche Kupfer, Silber und Gold enthalten, geben Probirnadeln kein hinreichend genaues Resultat; wenn man daher nicht eine Legirung, deren Zusammensetzung schon annähernd bekannt ist, z. B. ausländische Münzen, zu probiren hat, so macht man zuerst eine vorläufige Probe, um den nöthigen Zusatz von Blei und Silber zu bestimmen. In dem Golde, welches man bei diesem Abtreiben erhält, ermittelt man vermittelst Probirnadeln, welche aus Gold und Silber bestehen, den Silbergehalt annähernd. Man macht stets zwei Proben; zu jeder nimmt man $\frac{1}{64}$ Loth, dann setzt man so viel Silber hinzu, dafs das Gold sich zum Silber darin wie $1:2\frac{1}{2}$ verhält, und verfährt beim Abtreiben wie bei der Silberprobe, giebt jedoch mehr Hitze. Das goldhaltige Silberkorn wird, nachdem man es gewogen hat, auf einem

Ambofs zu Blech ausgeschlagen, unter einem kleinen Walzwerk ausgestreckt und zu einer Spirale zusammengerollt. In einem Kölbchen wird es mit Salpetersäure von 1,20 spec. Gew. so lange gekocht, als sich noch rothe Dämpfe entwickeln, dann eine Viertelstunde mit Salpetersäure von 1,30, und darauf noch eben so lange mit neuer Säure von demselben spec. Gew. Das Silber löst sich in der Salpetersäure auf und enthält die Legirung Platin, so löst sich dieses gleichfalls. Die Salpetersäure wird abgegossen, und das Gold zu wiederholten Malen mit reinem, warmen Wasser in dem Kolben abgespült; darauf füllt man den Kolben ganz mit Wasser, deckt, wenn das Gold zu Staub zerfallen ist, einen kleinen Tiegel von porösem Thon darauf und kehrt ihn um. Das Gold fällt langsam in den Tiegel, der alsdann unter der Muffel bis zum Glühen erhitzt wird. Hat man das Gold in Röllchen behalten, so wendet man statt des Tiegels eine inwendig gereifte Schale an, so dafs die Röllchen beim Ausglühen von einander getrennt liegen. Die beiden zu derselben Probe gehörigen Röllchen werden darauf gewogen; zieht man das Gewicht des Goldes von dem des Korns der vorläufigen Probe ab, so erhält man den Silbergehalt der Legirung. In Wien wendet man statt der Salpetersäure mit Erfolg Schwefelsäure an, wobei man insbesondere bei einem geringen Goldgehalt den Vortheil erreicht, dafs dieses im compacten Zustande zurückbleibt.

Probiren der Erze auf Silber,

805. Den Silbergehalt von Erzen, selbst wenn sie nur sehr wenig davon enthalten, erhält man mit Blei verbunden, wenn man sie mit einem Viertel ihres Gewichts geschmolzenen Borax, 4 Theilen Glätte und 2 bis 3 Theilen Blei in einem Thontiegel, oder in einer Probirtute, welche man mit dem abgeschlagenen Fufs



einer unbrauchbar gewordenen zudeckt, zusammenschmilzt; das Blei wird abgetrieben. Hat man sehr viele Proben zu machen, so schmilzt man auf einem Scherben aus feuerfestem Thon 1 Probircentner ($\frac{1}{4}$ Loth) fein

geriebenes Erz mit 10 Theilen Blei in der Muffel ein. Die Hälfte des Blei's mengt man mit dem Erz, mit der andern bedeckt man das Gemenge; zu strengflüssigen Erzen setzt man noch etwas Borax hinzu. Das Blei läfst man sich oxydiren, bis sich eine Decke bildet; dann setzt man die Probe einer so starken Hitze aus, dafs die Schlacke schmilzt, und giefst sie in die halbkugelförmigen Vertiefungen eines kupfernen Probeblechs. In dem unteren Theile derselben sammelt sich das silberhaltige Bleikorn an, welches man leicht von der Schlacke trennen kann und darauf abtreibt. Bei diesen Proben giebt das Bleioxyd Sauerstoff an die Schwefelmetalle ab, schweflichte Säure entwickelt sich, und das Silber wird metallisch ausgeschieden; Eisen und andere Metalle oxydiren sich, und ihre Oxyde, so wie die in der Probe enthaltenen Basen und ein Theil des Bleioxyds, verbinden sich mit der Kieselsäure zur Schlacke. Den Goldgehalt eines Sandes ermittelt man durch sorgfältiges Waschen desselben und Ausziehen des Goldes mit Quecksilber, den der Erze, indem man wie bei der Silberprobe verfährt und, wenn die Erze kein oder wenig Silber enthalten, etwas Silber zusetzt.

auf Gold.

806. Gewöhnlich hat man nur bleiglanzhaltige Erze zu probiren. Man setzt zu 1 Probircentner gepulvertem Erz $2\frac{1}{2}$ Probircentner schwarzen Flufs, welchen man aus 3 Th. Weinstein und 1 Th. Salpeter bereitet, legt in das Gemenge, nachdem man es in den Tiegel oder die Probirtute geschüttet hat, ein kleines Stück dicken Eisendraht, und bedeckt es mit einer Schicht Kochsalz. Beim Schmelzen der Probe entweicht Kohlensäure; das Blei wird mit dem Silber ausgeschieden und läfst sich leicht von der Schlacke trennen, welche aus Schwefelkalium, Schwefeleisen, kieselsaurem Kali u. s. w. besteht. Das zugesetzte Eisen sondert jede Spur von Blei aus, welches als Schwefelblei vom Schwefelkalium ohne diesen Zusatz zurückgehalten werden kann.

Die Bleiprobe.

807. Von kupferhaltigen Erzen oder Substanzen, in denen das Kupfer gewöhnlich mit Schwefel verbunden

Die Kupferprobe

auf trocknem, ist, wird 1 Probircentner (½ Loth) sehr fein gerieben, mit ½ Probircentner Graphit gemengt, und auf einem Scherben, welcher, damit nichts daran haften bleibt, mit Röthel ausgestrichen ist, geröstet. Das geröstete Pulver zerreibt man, mengt es wieder mit Graphit, und röstet es, bis keine Dämpfe mehr durch den Geruch zu erkennen sind; dann mengt man es mit 2 Probircentnern schwarzem Flufs und ½ Probircentner Borax, und schmilzt das Gemenge in einem Kohlentiegel. Will man das Rohkupfer, welches man auf diese Weise erhält, von frem den Beimengungen trennen, so setzt man zur Probe Bleioxyd hinzu. Das bleihaltige Kupfer erhitzt man auf einem Scherben, wobei das Blei sich oxydirt, aber zugleich auch etwas Kupfer, welches verloren geht. Vor dem Löthrohr kann man durch Schmelzen mit Borsäure das Blei fast ohne Kupferverlust oxydiren, weil, wenn mit dem Blei sich Kupfer oxydirt, dieses leicht durch die Flamme reducirt werden kann, welches mit dem Bleioxyd, da es eine starke Basis ist, schwieriger von Statten geht. Genauere Resultate, als auf diese Weise, erhält man durch die Probe auf nassem Wege.

auf nassem Wege. Die Substanz wird sehr fein gepulvert, mit 6 Th. Schwefelsäure übergossen, und so lange erhitzt, bis keine schwefelsauren Dämpfe mehr entweichen, wobei das Kupfer sich vollständig in schwefelsaures Kupferoxyd umändert. Zu der trockenen Masse setzt man noch etwas Schwefelsäure hinzu, übergiefst sie mit kochendem Wasser und filtrirt sie; in die Flüssigkeit stellt man einen heifsen eisernen, polirten Stab, durch den das Kupfer vollständig gefällt wird. Das Kupfer wird, nachdem man es sorgfältig abgewaschen hat, auf ein gewogenes Filtrum geschüttet und damit gewogen.

28. Platin.

Darstellung von 808. Das Platin erhält man rein, wenn man Schnitzel von Platinblech, verdorbene Tiegel und andere Gegen-

stände dieser Art, in welchen dem Platin noch Iridium reinem Platin. beigemengt ist, auf ähnliche Weise wie es beim rohen Platinerze angeführt werden wird, vermittelst Königswasser in Platinchlorid umändert. Zu der klaren Platinchloridauflösung setzt man Chlorkalium hinzu, und den filtrirten, getrockneten Niederschlag, welcher aus Kaliumplatinchlorid und Kaliumiridiumchlorid besteht, mengt man mit kohlensaurem Kali; das Gemenge wird allmählig bis zum Schmelzen der Salze erhitzt. Das Platin und Iridium geben ihr Chlor an das Kalium des kohlensauren Kali's ab; Kohlensäure und Sauerstoff entwickeln sich, und Platin bleibt metallisch, Iridium im oxydirten Zustande zurück. Mit Wasser zieht man die Salze vollständig aus, und mit Königswasser das Platin, indem die Iridiumverbindung zurückbleibt. Die Platinchloridauflösung fällt man mit Salmiak; der gelbe Niederschlag hinterläfst geglüht reines Platin im porösen Zustande.

Eigenschaften desselben.

809. Das Platin schmilzt bei keiner Temperatur, die man im Gebläseofen hervorbringen kann; vor dem Sauerstoffgebläse kann man es jedoch leicht zu Kugeln von einem Gramm und darüber zusammenschmelzen. Das poröse Platin kann man, wenn man es zuerst stark zusammengeprefst hat und dann erhitzt, ausschmieden. Das Platin hat eine grauweifse Farbe, ist in reinem Zustande sehr dehnbar und weich; eine geringe Beimengung von Iridium, welche dem verarbeiteten Platin beigemengt ist, macht es härter. Es läfst sich zu sehr dünnen Blättchen, auf ähnliche Weise wie das Gold, ausschlagen und zu Drähten von $\frac{1}{1940}$ Zoll Durchmesser ausziehen. Drähte von Eisen, Platin und Gold verhalten sich, was ihre Festigkeit anbetrifft, wie 600, 590 und 500. Das Platin ist demnach fast so fest wie Eisen; sein specifisches Gewicht beträgt 21,5.

810. Das Platin erhält man entweder im compacten Zustande als geschmiedetes und als geschmolzenes Platin, oder im zusammengesinterten Zustande als Platin-

schwamm, oder im höchst feinzertheilten Zustande als Platinschwarz (Platinmohr). Da man den Platinschwamm durch Erhitzen von Platinsalmiak bis zur Rothglühhitze erhält, wobei diese Verbindung etwas zusammensintert, so sind die einzelnen Theile gleichfalls mehr oder weniger zusammengesintert, und der Platinschwamm würde sich demnach von Platinblech dadurch unterscheiden, dafs er bei derselben Quantität eine viel gröfsere metallische Oberfläche darbietet. Er bildet eine poröse, zusammenhängende Masse, welche, mit dem Polirstahl gerieben, Metallglanz annimmt; er absorbirt weder Wasserstoffgas noch Sauerstoffgas auf eine merkbare Weise, bewirkt aber, indem er damit in Berührung kommt, eine Verbindung beider Gasarten zu Wasser. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch reines Platinblech oder Draht, und zwar bei erhöhter Temperatur, z. B. bei 50°, mehr als bei der gewöhnlichen. Platinschwamm, welcher, mit Wasser befeuchtet, Ammoniakgas eingesogen hat, oder dessen metallische Oberfläche mit irgend einem Körper vollständig bedeckt worden ist, verliert diese Eigenschaft ebenso wie Platinblech und Draht, wenn sie z. B. mit schweifsigen Fingern angefafst werden. Der Platinschwamm erhält diese Eigenschaft wieder, wenn man durch gelindes Glühen die fremden Substanzen fortschafft. Füllt er sich mit Staub an, oder wird er mit Thon zu Kuchen geformt, und werden diese nachher gebrannt, so verliert dadurch der Schwamm seine Wirkung nicht vollständig, indem stets ein Theil der Platinoberfläche unbedeckt bleibt; sie wird nur dadurch vermindert. Auf Weinalkohol oder Holzalkohol und atmosphärische Luft wirkt bei gewöhnlicher Temperatur Platinschwamm nicht ein, versetzt man ihn aber mit concentrirter Kali oder Natronlösung in Alkohol oder Holzalkohol, so erhitzt er sich sehr stark, bewirkt eine Absorption von Sauerstoff, indem dieselben Oxydationsproducte wie durch das Platinschwarz gebildet werden, bis sich das Alkali mit der gebildeten Säure gesättigt hat.

Der Platinschwamm

ist poröses zusammengesintertes Platin.

811. Für die Zündmaschinen bereitet man den Platinschwamm, indem man Platinsalmiak mit etwas flüssigem Ammoniak anreibt, stark zusammenprefst und dann in der Spiritusflamme bis zum Weifsglühen erhitzt. Um ihn bequem befestigen zu können, nimmt man einen kleinen eisernen Ring, über welchen man ein Netz aus feinem Platindraht flicht; auf dieses Netz prefst man den Platinsalmiak, welcher mit einer feinen Nähnadel so viel als möglich durchlöchert, und durch Glühen über einer Spirituslampe und starkes Erhitzen in der Löthrohrflamme vollständig zersetzt wird. In einer geringen Entfernung von der Ausströmungsöffnung des Wasserstoffapparates befestigt man diesen Ring.

Wie er für die Zündmaschinen bereitet wird.

812. Das Platinschwarz erhält man durch Reduction einer in Wasser gelösten Platinverbindung, oder im Allgemeinen auf eine Art, bei welcher die von einander getrennt liegenden Theile sich nicht vereinigen können. Man kann das Platinschwarz erhalten, wenn man eine Legirung von Zink und Platin, welche man durch Zusammenschmelzen von gleichen Gewichtstheilen beider Metalle erhält, nachdem man sie pulverisirt hat, mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, den Rückstand mit etwas verdünnter Salpetersäure digerirt und dann gut auswäscht. Oder wenn man Platin aus seiner in Wasser gelösten Chlorverbindung reducirt, zu welcher man kohlensaures Natron mit Zucker, Weinsäure oder Ameisensäure hinzugesetzt hat. Schwefelsaures Platinoxyd wird, mit Alkohol übergossen, gleichfalls leicht reducirt, und giebt ein sammtschwarzes Pulver, welches, gewaschen und getrocknet, die Eigenschaften des Platinschwarzes auf eine ausgezeichnete Weise besitzt. Am bequemsten erhält man es, wenn man zu der Platinchloridauflösung kohlensaures Natron und Weinsäure im Ueberschufs hinzusetzt, die Flüssigkeit in einem Kolben, welchen man in ein Wasserbad gestellt hat, erhitzt, und die Temperatur der Flüssigkeit allmählig bis zur Kochhitze steigert, indem man sie fortdauernd in Bewegung erhält, damit

Das Platinschwarz. (Platinmohr.) Darstellung.

das Pulver sich nicht an die Wände des Gefäfses ansetze. Das Chlor des Platinchlorids verbindet sich mit dem Natrium, der Sauerstoff desselben mit den Bestandtheilen der Weinsäure, und Kohlensäure entweicht. Ist die Zersetzung vollständig erfolgt, so giefst man die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht das Platinerz mit Wasser aus und trocknet es zwischen Löschpapier.

Eigenschaften desselben,

813. Das Platinschwarz absorbirt Gasarten, wenn es damit in Berührung gebracht wird, wie alle porösen Körper, und besonders besitzt es die Eigenschaft, Sauerstoffgas in grofser Menge zu verdichten, so dafs es also stets, wenn es mit der atmosphärischen Luft in Berührung gekommen ist, eine grofse Menge Sauerstoff enthält. Die Menge ist etwas verschieden, je nachdem das Präparat auf verschiedene Weise dargestellt worden ist; das aus dem schwefelsauren Platinoxyd dargestellte condensirt fast anderthalbmal so viel, als das mit Zucker dargestellte. Man kann dies leicht untersuchen, indem man in ein getheiltes mit Quecksilber gefülltes Glasrohr, welches in eine Quecksilberwanne umgekehrt gestellt ist, flüssige Ameisensäure und hierauf eine gewogene Quantität des Platinschwarzes aufsteigen läfst. Durch den Sauerstoff des Platinschwarzes wird die Ameisensäure oxydirt und Kohlensäure gebildet, die man dem Maafse nach bestimmen kann. Die Versuche, welche man auf diese Weise anstellt, geben dieselben Resultate, als wenn man die Quantität des Wasserstoffs bestimmt, welches, mit Platinschwarz in Berührung gebracht, sich mit dem Sauerstoff desselben zu Wasser verbindet.

es absorbirt Sauerstoffgas,

10 Gran Platinschwarz mit Zucker bereitet, geben mit Ameisensäure $\frac{3}{4}$ Cubikzoll Kohlensäure, worin $\frac{3}{4}$ Cubikzoll Sauerstoffgas enthalten sind; die Hälfte desselben ist vom Platin an die Ameisensäure abgegeben. Beträgt das specifische Gewicht des Platinschwarzes ungefähr 16, so sind in 1 Cubikzoll Platinschwarz 172,8 Cubikzoll Sauerstoff, aufser dem Platin, welches den Raum von $\frac{1}{4}$ Cubikzoll einnimmt, enthalten, so dafs also das Sauer-

stoffgas den Raum von $\frac{1}{4}$ Cubikzoll einnimmt, also durch eine Kraft, welche einem Drucke von mehr als 700 Atmosphären (172,8 . 4) entspricht, vom Platin verdichtet wird.

814. Digerirt man das Platinschwarz mit Salzsäure, so bildet sich Platinchlorid, welches sich in der Flüssigkeit auflöst und Platinchlorür, welches beim Platinschwarz zurückbleibt. Der Sauerstoff des Platinschwarzes verbindet sich demnach in diesem condensirten Zustande mit dem Wasserstoff der Chlorwasserstoffsäure, und das Chlor derselben mit dem Platin. Das Platinchlorür hebt die Eigenschaften des Platinschwarzes, Sauerstoff zu absorbiren, so vollständig auf, dafs Alkohol dadurch nicht mehr oxydirt werden kann; zieht man es aber mit einer alkoholhaltigen Auflösung aus, so erhält das Platinschwarz seine früheren Eigenschaften wieder. Indem das Platinschwarz Sauerstoff an Alkohol, an Ameisensäure und an andere Substanzen abgiebt, nimmt es wieder Sauerstoff aus der Luft auf, und dieser Procefs setzt sich so lange fort, als diese Substanzen in unmittelbare Berührung mit dem Platin kommen. Das Platin versetzt demnach den Alkohol und die andern Substanzen in einen solchen Zustand, dafs die Ursache, warum die chemische Verwandtschaftskraft nicht thätig werden konnte, aufgehoben wurde. Läfst man absoluten Alkohol auf Platin schwarz tröpfeln, so findet häufig eine Entzündung Statt, und das Platin wird bis zum Glühen erhitzt. Dieselbe Erscheinung kann man leicht hervorbringen, wenn man ein Stückchen Schwamm mit Alkohol tränkt und darauf Platinschwarz schüttet; der Alkohol fängt an zu brennen und entzündet den Schwamm. Wasser, so wie Alkohol, verhindern die Absorption des Sauerstoffgases nicht.

giebt diesen an Chlorwasserstoffsäure,

an Alkohol u. s. w. ab.

815. Glasartige Oberflächen kann man mit einem sehr dünnen Platinhäutchen überziehen, wenn man sie mit einer verdünnten alkoholischen Auflösung von Aetherinchlorplatin benetzt, und sie über einer Spirituslampe oder in einer Muffel bis zum Glühen erhitzt. Man nimmt

Das Platiniren von Glas,

auf 1 Th. ungereinigtes Aetherinplatinchlorür 10 bis 20 Th. Alkohol von 80°. Das Benetzen geschieht am besten, wenn man die Gegenstände zuerst gut reinigt, dann in die Auflösung eintaucht, und die Flüssigkeit davon ablaufen läfst; man kann dies Eintauchen mehrere Male wiederholen. Sollen einige Stellen eine matte metallische Oberfläche zeigen, so überzieht man sie vermittelst eines Pinsels mit einer Flüssigkeit, worin gleiche Theile schwefelsaures Platinoxyd und Aetherinplatinchlorür aufgelöst sind. Da das Glas sich fast ebenso wie das Platin durch die Wärme ausdehnt, so haftet dieser Ueberzug fest auf dem Glase. Legt man die platinirten Gegenstände in angesäuertes Wasser, und berührt die metallische Oberfläche mit einem Stückchen Zink, so löst sich das dünne Blättchen vom Glase ab, indem durch den galvanischen Procefs zwischen dem Platin und dem Glase sich Wasserstoffgas entwickelt. Die Häutchen sind so dünn, dafs sie auf dem Wasser schwimmen; sie sind nicht durchsichtig. Töpfergeschirr überzieht man mit einem ähnlichen dünnen Häutchen, indem man Platinchlorid und Terpenthinöl anwendet.

von glasirten Geschirren.

Chemische Eigenschaften des Platins.

816. Platin verändert sich bei keiner Temperatur an der Luft, und verbindet sich weder bei der gewöhnlichen Temperatur, noch bei einer erhöhten, weder mit dem Sauerstoff der Luft, noch mit dem Sauerstoff irgend einer Sauerstoffsäure. Man erhält es mit Sauerstoff verbunden, wenn man die Chlorverbindungen zerlegt oder Schwefelplatin oxydirt. Platin, mit Silber legirt, wird von Salpetersäure, die das Silber auflöst, nicht angegriffen, ist aber zugleich Gold in der Legirung enthalten, so löst sich das Platin auf, indem es sich oxydirt. Erhitzt man kaustisches Kali in Berührung mit Platin und atmosphärischer Luft, so verbindet sich das Platin mit dem Sauerstoff desselben.

Es sind zwei Verbindungen des Platins mit Sauerstoff, mit Chlor u. s. w. bekannt. Erhitzt, werden sie reducirt, indem Platin metallisch zurückbleibt; aus den Auflösungen derselben wird das Platin durch die meisten Metalle und durch Phosphor metallisch ausgeschieden.

Durch Eisenoxydulsalze und Kaliumeisencyanür werden sie nicht gefällt. Das Platinoxyd und Platinoxydul sind schwache Basen, und liefern zwei Reihen von Salzen, wovon nur sehr wenige erwähnt zu werden verdienen. Das Platinoxyd enthält 13,95 Sauerstoff, das Oxydul bei derselben Menge Metall halb so viel.

Platinoxydul, $\dot{Pt}$

817. Platinoxydul. Durch Digeriren des Platinchlorürs mit kaustischem Kali erhält man ein schwarzes Pulver, Platinoxydul, welches sich in überschüssigem kaustischen Kali mit brauner Farbe auflöst; erhitzt, giebt es zuerst Wasser und dann Sauerstoffgas ab, indem Platin zurückbleibt. Es löst sich in Säuren auf; die Auflösungen sind braun gefärbt und werden nicht durch Salmiak gefällt. Wasserfrei erhält man das Platinoxydul als dunkelviolettes Pulver, wenn man die Verbindung von Chlorcalcium mit Platinoxyd-Kalkerde bis zum schwachen Rothglühen erhitzt, und die Kalkerde mit verdünnter Salpetersäure auszieht; in Sauerstoffsäuren ist es unauflöslich.

Oxalsaures Platinoxydul.

818. Oxalsaures Platinoxydul. Erhitzt man Platinoxyd oder Platinoxyd-Natron mit einer Auflösung von Oxalsäure, so reducirt es sich zu Oxydul und dieses löst sich in überschüssiger Oxalsäure auf. Aus der dunkelblauen Auflösung scheidet sich das oxalsaure Platinoxydul in schönen kupferrothen Nadeln aus.

Schweflichtsaures Natron-Platinoxydul.

819. Leitet man in Platinchlorid schweflichte Säure im Ueberschufs und sättigt die Auflösung mit kohlensaurem Natron, so bildet sich ein voluminöser farbloser Niederschlag, $2.(3\dot{Na}\ddot{S}+\dot{Pt}\ddot{S})+3\dot{\bar{H}}$, der nur sehr wenig in Wasser löslich ist. In der Auflösung läfst sich das Platin durch die gewöhnlichen Reagentien nicht erkennen. Bei 100° verliert es sein Krystallwasser und bei der Rothglühhitze zersetzt es sich erst vollständig. Löst man dieses Salz in Chlorwasserstoffsäure auf und läfst die Auflösung verdampfen, so scheidet sich ein gelbliches Pulver aus, $\dot{Na}\ddot{S}+\dot{Pt}\ddot{S}+\dot{\bar{H}}$. Ein dem letzteren analog

zusammengesetztes Ammoniaksalz erhält man in krystallinischen Flocken, wenn man die mit schweflichter Säure gesättigte Platinchloridlösung mit Ammoniak neutralisirt und mit Alkohol fällt.

Platinoxyd, $\dot{P}t$.

820. Platinoxyd. Setzt man zu salpetersaurem Platinoxyd so viel Kali hinzu, dafs die Hälfte des Salzes zerlegt wird, so fällt Platinoxydhydrat, $\dot{P}t + 2\dot{H}$, als ein braunes, voluminöses Pulver zu Boden. Erhitzt, giebt es zuerst Wasser, indem es schwarz wird, und darauf seinen Sauerstoff ab. Das Platinoxyd verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen. Die neutralen Platinoxydsalze sind in Wasser leicht löslich; sie sehen gelb oder orange aus. Durch Salmiak werden sie gelb gefällt, durch Zinnchlorid rothbraun. Mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden sie Doppelsalze, welche durch einen Ueberschufs derselben nicht gefällt werden. Durch Schwefelwasserstoff und Schwefelwasserstoff-Ammoniak werden sie schwarzbraun gefällt.

Platinoxyd erhält man mit Kali oder Natron verbunden, wenn man Kaliumplatinchlorid mit Kalihydrat und etwas Wasser anrührt, oder eine concentrirte Auflösung von Platinchlorid und kohlensaurem Natron allmählig zuerst bis zum Schmelzen der Masse, und nachher bis zum Rothglühen erhitzt, und die Kali- oder Natronverbindungen mit Wasser auszieht, als eine braune Masse, welche durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht aufgelöst wird, die aber das Kali der Verbindung entziehen, indem das Platinoxyd sich mit einem Antheil Säure verbindet. Setzt man dagegen eine verdünnte Auflösung von Platinchlorid und kohlensaurem Natron dem Sonnenlichte aus, oder einer der Kochhitze nahen Temperatur, so sondert sich Platinoxyd-Natron als gelbes Pulver aus, welches in den kochenden concentrirten Säuren löslich ist. Zuweilen erhält man das auf diese Weise bereitete Platinoxyd-Natron krystallinisch, $\dot{N}a\dot{P}t^3 + 6\dot{H}$. Verdünnte Salpetersäure und andere verdünnte Sauerstoffsäuren entziehen dieser Verbindung das Natron, und Pla-

Platinoxyd-Natron.

tinoxydhydrat bleibt mit dunkelgelber Farbe zurück; in kochenden concentrirten Säuren löst es sich auf; erhitzt giebt es Wasser ab und wird schwarz. Das schwarze Oxyd ist in Säuren, selbst in concentrirten und in Königswasser unlöslich.

Platinoxyd-Ammoniak, Knallplatin.

821. Platinoxyd-Ammoniak oder Knallplatin bildet sich, wenn man das basische Doppelsalz, welches man durch Fällung von schwefelsaurem Platinoxyd mit Ammoniak erhält, mit einer verdünnten Natronauflösung digerirt. Es ist ein dunkelbraunes Pulver, welches, bis 214° erhitzt, heftig explodirt. Durch Stofs oder Schlag explodirt es nicht. Salpetersäure und wässerige Chlorwasserstoffsäure wirken nicht darauf ein; von Schwefelsäure wird es aufgelöst.

Schwefelsaures Platinoxyd.

822. Schwefelsaures Platinoxyd erhält man, wenn man Schwefelplatin, welches man durch Fällung einer Platinauflösung mit schwefelwasserstoffsauren Alkalien dargestellt hat, mit rauchender Salpetersäure oxydirt, und durch Verdampfen der Flüssigkeit die überschüssige Salpetersäure verjagt, als schwarze, feste Masse, welche sich in Wasser mit dunkelbrauner Farbe auflöst. Versetzt man die Auflösung mit einem Alkali oder Baryterde, und kocht sie damit, so bilden sich in Wasser unlösliche Doppelsalze, welche kalt durch Säuren nicht verändert werden.

Salpetersaures Platinoxyd.

823. Salpetersaures Platinoxyd. Versetzt man schwefelsaures Platinoxyd mit salpetersaurer Baryterde, oder Platinchlorid mit salpetersaurem Silberoxyd, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, doch so, dafs auch das Fällungsmittel nicht im Ueberschufs zugesetzt ist, so erhält man eine Auflösung von salpetersaurem Platinoxyd.

Platinchlorür, Pt Gl.

824. Platinchlorür erhält man, wenn man gepulvertes Platinchlorid unter fortdauerndem Umrühren bis zur Temperatur des schmelzenden Zinns erhitzt, wodurch die Hälfte des Platinchlorürs ausgeschieden wird. Man erhält es auch, wenn man schweflichte Säure in die Auflösung des Chlorids leitet, wobei sich Platinchlorür,

Schwefelsäure und Salzsäure bilden ($PtCl^2$, $\ddot{S}$ und $\dot{\bar{H}}$ $= PtCl$, $\bar{H}Cl$ und $\dddot{S}$). Es ist ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches Pulver. In Salzsäure löst es sich auf.

Kalium-, Ammonium-Platinchlorür.

Setzt man dieser Auflösung Chlorkalium oder Salmiak hinzu, und läfst die Auflösung verdampfen, so erhält man Doppelverbindungen in schönen Krystallen, KCl oder $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}Cl + PtCl$, welche ziemlich löslich in Wasser sind und dieselbe Krystallform haben. Wahrscheinlich bildet das Platinchlorür eine grofse Anzahl ähnlicher Doppelverbindungen mit andern Chlormetallen. Mit Zinkchlorür erhält man eine solche Verbindung, wenn man Zink in Platinchloridlösung hineinstellt. Das Platinchlorür ist in kaustischem Kali löslich. Stark erhitzt, wird es zersetzt, indem Platin zurückbleibt und Chlor entweicht.

Platinchlorid, $PtCl^2$.

825. **Platinchlorid** erhält man, wenn man reines Platin in Königswasser auflöst und die Auflösung, bis die überschüssige Säure ausgetrieben ist, eindampft; die wässerige Auflösung sieht gelb aus. Durch Eindampfen kann man das Platinchlorid nicht krystallisirt erhalten. Enthält das Chlorid noch Krystallwasser, so sieht es roth aus; hat man dieses ausgetrieben, so sieht es schwarzbraun aus. Es ist leicht in Alkohol löslich.

verbindet sich mit andern Chlormetallen,

Das Platinchlorid verbindet sich mit fast allen Chlormetallen zu Doppelverbindungen. Die Verbindungen mit Chlorkalium und Salmiak sind nur höchst wenig in Wasser löslich; man wendet deswegen Salmiak oder Chlorkalium an, um Platin, und das Platinchlorid, um Kalium oder Kali in Auflösungen aufzufinden. Um die Doppelverbindung vollkommen unauflöslich zu erhalten, wendet man eine Auflösung des Platinchlorids in Alkohol an, und versetzt auch die zu untersuchende Flüssigkeit mit Alkohol, oder löst die zu untersuchenden Substanzen in wässerigem oder absolutem Alkohol auf, wenn sie darin löslich sind.

mit Chlorkalium,

Der Niederschlag, welchen man mit Chlorkalium oder Salmiak in einer Platinchloridlösung erhält, ist

gelblich und pulverförmig, wenn die Auflösung concentrirt war; war sie verdünnt, so ist er krystallinisch und etwas röthlich. Aus einer sehr verdünnten Auflösung erhält man beide Doppelverbindungen krystallisirt. Die Krystalle, $KCl + PtCl^2$ und $NH^3 HCl + PtCl^2$, sind Octaëder; sie enthalten kein Wasser, sind daher isomorph.

Chlorwasserstoff-Ammoniak und Chlornatrium.

Das Natriumplatinchlorid ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Man erhält es in schönen, gelben Krystallen, $NaCl + PtCl^2 + 6\dot{H}$, wenn man eine Platinchloridlösung mit Chlornatrium versetzt, bis zur Krystallisation eindampft und erkalten läfst.

Das Magnesium-, Eisen, Mangan-, Zink-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel- und Kupfer-Platinchlorid enthalten sechs Atome Krystallwasser und haben gleiche Krystallform.

Platinbromid

826. Platinbromid bildet sich, wenn man Platinschwamm in einem Gemenge von Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure auflöst. Durch Abdampfen kann man das Salz als eine krystallinische Masse erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich. Gegen andere Brommetalle verhält es sich wie das Platinchlorid gegen Chlormetalle; es bildet damit Doppelverbindungen, welche eine analoge Zusammensetzung und dieselbe Krystallform haben, wie die entsprechenden Chlorverbindungen, z. B. mit dem Bromkalium, Bromnatrium u. s. w. $KBr + PtBr^2$ und $NaBr + PtBr^2 + 6\dot{H}$.

Platinjodid.

827. Platinjodid kann man nicht erhalten, wenn man Platin und Jod zusammen digeriren läfst; man gewinnt es nur, wenn man Platinchlorid mit Jodkalium versetzt und die Flüssigkeit erwärmt. Es ist ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver. In den Auflösungen anderer Jodmetalle ist es löslich, indem es sich damit zu Doppelverbindungen vereinigt, von denen man mehrere krystallisirt erhalten kann, z. B. das Kaliumplatinjodid $KJ + PtJ^2$.

Platinjodür.

Erhitzt man das Platinjodid bis zu einer Tempera-

tur von 131°, so bleibt Platinjodür, erhitzt man es stärker, metallisches Platin zurück.

Platinfluorid. 828. Platinfluorid verbindet sich gleichfalls mit andern Fluormetallen. Die Verbindungen hat man noch nicht krystallisirt dargestellt.

Platincyanür, Pt Cy. 829. Platincyanür. Erhitzt man Platinschwamm mit Cyaneisenkalium oder Cyankalium, welche man innig gemengt hat, in einem Tiegel bis nahe zur Rothglühhitze, und zieht die erkaltete Masse mit Wasser aus, so erhält man, indem man zuerst das unzersetzt gebliebene Cyaneisenkalium herauskrystallisiren läfst, durch weiteres Abdampfen, Krystallisiren und Umkrystallisiren das Kalium-Platincyanür. Kaliumplatincyanür in schönen Krystallen, K Cy + Pt Cy + 3 H, welche, in Wasser gelöst, mit einer grofsen Anzahl Metallsalze Niederschläge geben, die aus Platincyanür und Cyanmetallen bestehen. Leichter erhält man diese Verbindung, wenn man Platinchlorür in der geringsten Menge Cyankalium auflöst.

Erhitzt man den Niederschlag, welchen man durch Zusatz einer Lösung von Kaliumplatincyanür zu salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, mit verdünnter Salpetersäure bis zum Sieden, so erhält man einen weifsen Körper, Quecksilberplatincyanür, welches, in einem Kolben erhitzt, reines Platincyanür zurückläfst. Digerirt man den Niederschlag mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde, so bilden sich lösliche Platincyanürverbindungen. Zerlegt man den weifsen Körper, indem man ihn mit Schwefelwasserstoffwasser anrührt, so bildet sich Schwefelquecksilber, und in der überstehenden Flüssigkeit ist eine Verbindung von Platincyanür und Cyanwasserstoff enthalten.

Platincyanür erhält man gleichfalls, wenn man Kaliumplatincyanür in concentrirter Schwefelsäure auflöst und zu der Lösung nur so viel Wasser hinzusetzt, dafs eine starke Erhitzung Statt findet, als eine schwefelgelbe Masse. Das nach erster Methode bereitete, welches gelbgrün aussieht, ist in Cyanwasserstoffammoniak unlöslich,

das letztere löslich, indem es damit eine der Kaliumverbindung ähnliche Verbindung eingeht.

Versetzt man die Lösung mehrerer Metallsalze in Ammoniak, z. B. die des Kupferoxyds, Nickeloxyds und Kobaltoxyds, mit einer Auflösung von Kaliumplatincyanür, so scheiden sich krystallinische Verbindungen aus, welche aus 1 Atom Platincyanür, 1 Atom des Cyanürs des gelösten Metalles und 1 Atom Ammoniak bestehen.

Kaliumplatincyanür-Platincyanid.

830. Kaliumplatincyanür mit Kaliumplatincyanid. Leitet man in eine gesättigte Auflösung von Kaliumplatinchlorür Chlor, so scheiden sich feine kupferrothe Krystallnadeln aus; ist die ganze Flüssigkeit damit angefüllt, so nimmt man sie heraus, prefst sie zwischen Papier und reinigt sie durch Umkrystallisiren. Sie zeichnen sich vor allen andern Salzen durch ihren kupferrothen Glanz aus; in Wasser sind sie sehr leicht löslich, ihre Auflösung ist farblos. Durch kohlensaures Kali werden sie in die Cyanürverbindung umgeändert, indem Cyankalium sich bildet. Sie bestehen aus 2KCy, 2Pt, 3Cy und 5$\dot{H}$. Es ist wahrscheinlich, dafs diese Krystalle aus 1 Atom Kaliumplatincyanür und 1 Atom Kaliumplatincyanid $(KCy + PtCy) + (KCy + PtCy^2)$ und nicht aus Platinsesquicyanid, da dieser Cyanverbindung keine Oxydationsstufe entspricht.

Platincyanid-Chlorkalium.

831. Platincyanid-Chlorkalium. Löst man die kupferrothen Krystalle in erhitztem verdünntem Königswasser auf und dampft die Lösung im Wasserbade zur Krystallisation ab, so erhält man grofse farblose Krystalle, die man durch Umkrystallisiren reinigt, $PtCy^2 + KCl + 2\dot{H}$. An der Luft verwittern sie schnell, erhitzt, geben sie Cyan ab, indem zuerst Chlorkalium und Platincyanür, bei stärkerm Glühen aber Chlorkalium und Platin zurückbleiben. Durch schweflichte Säure wird es zuerst in die kupferrothe Verbindung und zuletzt in Cyanür übergeführt.

Schwefel-

832. Schwefelplatin. Platin kann man direct

platin, PtS. mit Schwefel verbinden, indem man Platin in Schwefeldämpfen erhitzt. Die Verbindung geht jedoch nie vollständig vor sich. Am leichtesten erhält man sie, wenn man gleiche Theile Platinsalmiak und Schwefel zusammen erhitzt, bis der überschüssige Schwefel und Salmiak ausgetrieben worden sind. Es stellt eine graue metallische Masse dar, ähnlich dem metallischen Platin. Es entspricht dem Oxydul.

PtS^2. Schwefelplatin, welches dem Platinoxyd entspricht, erhält man, wenn man Platinchlorid in Schwefelwasserstoff-Ammoniak tröpfelt, oder in eine Natriumplatinchloridauflösung Schwefelwasserstoff leitet, als braunen Niederschlag, welcher, der Luft ausgesetzt, sich zerlegt, indem der Schwefel zu Schwefelsäure sich oxydirt. Dies Schwefelplatin löst sich in den löslichen Schwefelmetallen auf, indem es sich dagegen wie eine Säure verhält.

Phosphorplatin. 833. Phosphorplatin erhält man, wenn man Platinsalmiak mit Phosphor mengt und stark erhitzt, als eine krystallinische Masse.

Kieselplatin. 834. Kieselplatin bildet sich, wenn man Platinschwamm mit Asche und Kohle in einem hessischen Schmelztiegel bis zur starken Weifsglühhitze erhitzt, wobei die Verbindung schmilzt.

Legirungen des Platin. 835. Das Platin verbindet sich fast mit allen Metallen, wenn es damit zusammengeschmolzen wird. Sind die Metalle leichter schmelzbar als Platin, so ist es die Legirung gleichfalls.

Aetherinplatinchlorür. 836. Aetherinplatinchlorür. Löst man Platinchlorid in dem Sechsfachen seines Gewichts Alkohol auf und dampft die Auflösung im Wasserbade ab, so findet eine chemische Einwirkung der beiden Substanzen auf einander Statt. Die Hälfte des Chlors verbindet sich mit Wasserstoff zu Salzsäure und bewirkt eine Zerlegung des Alkohols durch Contact in Wasser und in Aetherin, welches mit der entstandenen Platinverbindung sich vereinigt. Macht man die Flüssigkeit alkalisch, so

Darstellung.

bildet sich diese Verbindung nicht. Platinschwarz sondert sich bei dieser Einwirkung aus, und die Auflösung wird braun; sie ist vollendet, wenn Salmiak keine Fällung mehr hervorbringt. So lange dies noch Statt findet, setzt man das Digeriren fort, indem man von Zeit zu Zeit neuen Alkohol hinzusetzt. Das Platinschwarz, welches man dabei erhält, kann man als solches benutzen oder wiederum in Königswasser auflösen. Zu der braunen Auflösung setzt man Salmiak hinzu, dampft die Flüssigkeit bis zur Krystallisation ab, und reinigt die erhaltenen Krystalle durch Umkrystallisiren. Durch etwas überschüssige Salzsäure vermindert man die Zersetzung der Verbindung bei der Bereitung; man vermeidet diese noch mehr, wenn man Natriumplatinchlorid statt Platinchlorid anwendet und gleichfalls etwas Salzsäure hinzusetzt. Die saure Flüssigkeit, welche man durch Digeriren der alkoholischen Auflösung erhält, sättigt man alsdann mit Ammoniak, wobei, wenn von der Chloridverbindung noch in der Auflösung etwas enthalten war, das gelbe Doppelsalz sich ausscheidet, und gewinnt die Salmiakverbindung gleichfalls durch Krystallisation. Die Auflösung der reinen Krystalle fällt man mit Platinchlorid, welches sich mit dem Salmiak verbindet, mit der Vorsicht, dafs man nur so viel davon hinzusetzt, als genau zur Fällung nöthig ist. Unter der Glocke der Luftpumpe läfst man die Auflösung vermittelst Schwefelsäure und Kalkerde eindampfen.

Eigenschaften.

Das Aetherinplatinchlorür krystallisirt nicht und ist blafscitronengelb; im Lichte verändert es sich, indem es zuletzt schwarz wird. Es ist in Alkohol und Wasser schwer, in Säuren leichter löslich. Erhitzt, zersetzt es sich, Platin und Kohle, welche an der Luft verbrennt, bleiben zurück, und Chlorwasserstoffsäure und brennbare Gase entweichen. Wird die Auflösung desselben erhitzt, so zerlegt es sich, Platin scheidet sich aus, ein brennbares Gasgemenge entweicht, und Salzsäure bleibt in der Flüssigkeit zurück. Beim Zutritt des Lich-

tes zersetzt sie sich gleichfalls, Salzsäure entweicht, und Platinschwarz bleibt zurück, wodurch sie schwarz gefärbt wird. Aus der Untersuchung der Chlorkaliumverbindung ergiebt sich, dafs sie aus 2 Atomen Platin, 2 Doppelatomen Chlor und 1 Atom Aetherin ($2Pt + 2Cl + 4C\,8H$) besteht. Versetzt man die Auflösung der reinen Verbindung mit salpetersaurem Silberoxyd, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und erhitzt darauf die filtrirte Auflösung, so wird sie zerlegt, indem das Platin herausgefällt wird, und in der überstehenden Flüssigkeit bringt salpetersaures Silberoxyd von Neuem einen Niederschlag hervor; hieraus folgt, dafs ein Theil des Chlors auf die gewöhnliche Weise, ein anderer inniger verbunden darin enthalten ist, so dafs sie aus Platinchlorür mit Aetherinplatinchlorür besteht. Kupfer scheidet das Platin aus dieser Verbindung aus, indem ein schwarzer Absatz entsteht; zuweilen bemerkt man dabei den Geruch nach Aether. Dieser schwarze Absatz verpufft beim Erhitzen; in einer Retorte destillirt, entwickeln sich dabei brennbare Gasarten. Ob es Aetherinplatin mit Platin gemengt oder Platinschwarz ist, welches wegen seiner porösen Beschaffenheit fremde Substanzen aufgenommen hat, hat sich noch nicht genau ermitteln lassen. Durch Schwefelwasserstoff wird es unter Gasentwickelung zerlegt, indem ein gelber Niederschlag sich bildet, welcher erhitzt gleichfalls verpufft. Durch starke Basen wird die Verbindung zerlegt, z. B. durch Magnesia, indem sich ein blaugrüner Niederschlag bildet. Es ist noch nicht gelungen, den Körper, der mit dem Platin verbunden ist, an andere Metalle zu übertragen.

Zusammensetzung

837. Die Verbindung mit Chorkalium erhält man, wenn man zu der Auflösung des Aetherinplatinchlorürs, statt Salmiak, Chlorkalium hinzusetzt und sie zur Krystallisation abdampft. Die schönen, citronengelben Krystalle, $2Pt\,2Cl\,4C\,8H + KCl + 2\dot{H}$, werden durchs Licht zersetzt und schwarz gefärbt; sie sind in 10 Theilen kalten und 5 Theilen warmen Wassers löslich, in Alkohol etwas we-

Verbindungen desselben mit Chlorkalium,

niger. Im luftleeren Raum erhitzt, geben sie Wasser ab; werden sie in Chlorgas erhitzt, so bilden sich Chlorwasserstoffsäure, Wasser und flüchtige, ätherisch riechende Krystalle (Chlorkohlenstoff).

Die Salmiakverbindung krystallisirt in ähnlichen Krystallen, wie die der Chlorkaliumverbindung. Mit einer Säure versetzt, zersetzen sie sich nicht, selbst nicht in der Wärme; da aber das reine Salz beim Kochen sich leicht zersetzt, so mufs man es unter der Glocke der Luftpumpe abdampfen. Setzt man kohlensaures Ammoniak zur Auflösung dieser Verbindung oder der vorhergehenden, so fällt ein citronengelbes Pulver nieder, welches ungefähr wie Gyps in Wasser, und in Alkohol etwas leichter löslich ist und aus Ammoniak mit Aetherinplatinchlorür, $2Pt 2Cl 4C 8H + NH^3$, besteht, so dafs also bei Zersetzung der Doppelverbindung an die Stelle von 1 Atom Salmiak 1 Atom Ammoniak getreten ist.

mit Chlorwasserstoff-Ammoniak,

mit Ammoniak.

Beim Zutritt der Luft erhitzt, entzünden sich diese Salze.

838. Acechlorplatin. Rührt man Platinchlorid mit Essigalkohol (Aceton) an und läfst das Gemenge in einer Flasche stehen, so nimmt sie nach 24 Stunden eine grützartige Beschaffenheit an und am Boden der Flasche setzt sich eine braune krystallinische Masse ab. Giefst man das Flüssige davon ab und wäscht den Rückstand auf einem Filtrum mit Essigalkohol aus, so löst sich darin eine braune Verbindung auf und der Rückstand nimmt eine gelbe Farbe an. Digerirt man diesen mit Essigalkohol und filtrirt die heifse gesättigte Auflösung, so krystallisirt beim Erkalten eine gelbe Verbindung, $Pt Cl C^6 H^{10} O$ heraus, welche nur wenig in Wasser und Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur in 30 Th. Essigalkohol löslich ist. Erhitzt, zersetzt sie sich, indem Kohlenplatin, $Pt C^2$, zurückbleibt; sie besteht demnach aus Platinchlorür und Essigalkohol, aus dem ein Atom Wasser sich ausgeschieden hat. Eine bestimmte Verbindung mit Chlorkalium darzustellen ist bisher noch nicht gelungen.

Acechlorplatin.

Platinchlorür-Ammoniak.

839. Platinchlorür und Ammoniak. Setzt man zu einer Auflösung des Platinchlorürs in Salzsäure Ammoniak im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich eine grüne krystallinische Verbindung, $Pt\,Cl + NH^3$, aus, welche in Wasser unlöslich ist. Mit kaustischen Alkalien gekocht, wird sie nicht zersetzt; sie ist in Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure unlöslich, und wird selbst beim Kochen nicht davon zerlegt.

Verhalten gegen Salpetersäure.

Salpetersäure wirkt schnell darauf ein und ändert sie in ein weifses, grobkrystallinisches Pulver, $Pt\,Cl\,N^2\,H^6\,O + \dddot{N}$, das in Wasser sich leicht auflöst, und in metallisches Platin um, welches in porösem Zustande zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren erhält man dieses Pulver rein und in farblosen Krystallen. Dafs Salpetersäure als solche im Salz enthalten ist, zeigen die rothen Dämpfe, welche sich bilden, wenn man es mit Schwefelsäure und Kupfer erhitzt. Wenn man Kalkhydrat damit mengt, so bemerkt man kaum Ammoniakentwickelung; mit einer concentrirten Kalilauge eine stärkere; wird sie damit erhitzt, so entwickelt es sich reichlich.

Bildung einer Basis, $Pt\,Cl\,NH^3 + NH^3\dot{I}l$.

Verbindung derselben mit Salzsäure,

Versetzt man die Auflösung der salpetersauren Verbindung mit Salzsäure, so fällt ein weifses Pulver nieder, $Pt\,Cl\,N^2\,H^6\,Cl$, welches in kaltem Wasser wenig löslich ist, sich aber in kochendem Wasser vollständig auflöst und beim Erkalten in Krystallen sich aussondert. Durch salpetersaures Silberoxyd wird die Auflösung dieser salzsauren Verbindung sogleich reichlich gefällt, aber erst nach langem Kochen findet eine vollständige Zersetzung Statt. Löst man die salpetersaure oder salzsaure Verbindung in verdünnter Schwefelsäure mit Unterstützung von Wärme auf, so entwickeln sich die Säuren und eine krystallinische Verbindung, $Pt\,Cl\,N^2\,H^6\,O + \dddot{S}$, scheidet sich aus, welche in kaltem Wasser schwer, in heifsem viel leichter löslich ist, und sich beim Erkalten krystallisirt aussondert. Durch Barytsalze wird die Auflösung nicht gefällt; setzt man aber Salpetersäure und Salzsäure zu der heifsen concentrirten Auflösung

mit Schwefelsäure,

im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich die Verbindung mit diesen Säuren aus, und die Schwefelsäure wird durch Barytsalze gefällt. In der concentrirten Auflösung der salpetersauren Verbindung bringt die Oxalsäure einen weifsen, körnigen, krystallinischen Niederschlag hervor, $Pt\overline{Cl}\overline{N}^2\overline{H}^6O + \ddot{\overline{C}}$, und die löslichen phosphorsauren Salze scheiden nach einiger Zeit daraus kleine durchsichtige Krystalle aus. Auf dieselbe Weise erhält man Verbindungen mit Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Ameisensäure u. s. w. Auch kohlensaure Salze bringen darin einen Niederschlag hervor, welcher sich in Säuren unter Aufbrausen löst. Kocht man die Auflösung des salpetersauren Salzes mit Kali im Ueberschufs, so scheidet sich, wenn die Ammoniak-Entwickelung aufgehört hat, ein weifses Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist, bei 250° explodirt und aus Platin, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff besteht.

mit Oxalsäure und andern Säuren.

Obgleich über diese Verbindungen noch manche unerklärte Angaben vorhanden sind, z. B. das Verhalten der schwefelsauren Verbindung, so geht doch offenbar aus dem, was sicher ermittelt ist, hervor, dafs die Säuren darin mit einer Substanz als Basis verbunden sind, welche aus $Pt\overline{Cl}\overline{N}^2\overline{H}^6O$ besteht und sehr wahrscheinlich, dafs diese aus Platinchlorüramid, $Pt\overline{Cl}\overline{N}\overline{H}^2$, mit Ammoniakhydrat, $\overline{N}\overline{H}^3\dot{\overline{H}}$, besteht.

840. Kocht man nämlich das Platinchlorür-Ammoniak oder auch das Platinchlorür selbst so lange mit überschüssigem Ammoniak, bis es sich vollständig aufgelöst hat, und läfst die concentrirte Auflösung erkalten, so scheidet sich ein krystallinischer Körper, $Pt\overline{Cl}\overline{N}^2\overline{H}^6 + \dot{\overline{H}}$, aus, welcher bei 110° sein Krystallwasser abgiebt, und bis zu 300° erhitzt, sich zersetzt, indem metallisches Platin zurückbleibt. Er ist in 4 Th. kaltem und in weniger heifsem Wasser löslich. Durch Kali oder Natron wird bei gewöhnlicher Temperatur kein Ammoniak ausgeschieden. Fällt man die wässerige Auflösung dieser Verbin-

Verhalten des Platinchlorür-Ammoniaks gegen Ammoniak.

dung mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd, so scheidet sich Chlorsilber ab, und beim Verdunsten der Auflösung erhält man die salpetersaure Verbindung in schönen, durchsichtigen, glänzenden Nadeln, $PtN^2H^6O+\ddot{N}$, oder die schwefelsaure Verbindung in kleinen glänzenden Krystallen, $PtN^2H^6O+\dddot{S}$, zuweilen auch in Schuppen und dann enthält das Salz 1 Atom Wasser; es ist in 32 Th. kaltem Wasser löslich. Man kann auch die concentrirte Auflösung der Chlorverbindung mit Salpetersäure oder Schwefelsäure direct versetzen, worauf sich die Verbindungen derselben mit der Basis ausscheiden.

Platinamid-Ammoniak-hydrat, salpetersaures, schwefelsaures,

Versetzt man die Auflösung der schwefelsauren Verbindung vorsichtig mit Barytwasser, bis kein schwefelsaurer Baryt sich mehr ausscheidet, so erhält man durch Verdunsten der Auflösung unter der Glocke der Luftpumpe die Basis, welche mit der Säure verbunden war, in krystallinischen Nadeln, $PtN^2H^6O+\dot{H}$. Sie ist zerfliefslich, wenig löslich in Alkohol, verbindet sich an der Luft mit Kohlensäure, treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus, scheidet aus den Silbersalzen das Oxyd aus, giebt mit Kupferoxydsalzen und Zucker eine blaue Auflösung, ist überhaupt stark alkalisch und kaustisch und steht also dem Kali und Natron näher als das Ammoniak. Sogar das Wasser, welches darin als Säure, wie im Kali- und Natronhydrat, enthalten ist, kann nur durch eine Säure daraus abgeschieden werden. Bei 110° schmilzt sie, indem Ammoniak und Wasser fortgehen und eine poröse, graue, in Wasser und Ammoniak unlösliche Substanz zurückbleibt, die, an der Luft erhitzt und angezündet, abbrennt, in verschlossenen Gefäfsen stark erhitzt in Wasser Ammoniak, Platin und Stickstoffgas sich zerlegt.

Darstellung und Eigenschaften der Basis.

Leitet man Kohlensäure im Ueberschufs in eine kalte concentrirte Lösung der Basis, so sondert sich ein weifses krystallinisches Pulver aus, $PtN^2H^6O\ddot{C}+\dot{H}\ddot{C}$, welches man ohne Zersetzung bis 120° erhitzen kann; kocht man die Auflösung dieser Verbindung, so entweicht Koh-

Ihre Verbindung mit Kohlensäure,

lensäure und man erhält eine Verbindung des zweifach-kohlensauren Salzes mit dem einfach-kohlensauren. Das letztere, $\text{Pt}\,\text{N}^2\text{H}^6\,\text{O}+\ddot{\text{C}}+\dot{\text{H}}$, erhält man, wenn man eine concentrirte Lösung der Basis Kohlensäure aus der Luft anziehen läfst.

Die Jod- und Bromverbindung erhält man am besten, wenn man eine concentrirte Auflösung der schwefelsauren Verbindung durch Jod- oder Brombarium genau fällt. Die Jodverbindung scheidet sich, wenn man heifse Auflösungen angewandt hat, beim Erkalten derselben in Blättchen aus, $\text{Pt}\,\text{N}^2\,\text{H}^6\,\text{J}$, eine Auflösung derselben entwickelt beim Kochen Ammoniak, indem ein nur wenig in Wasser lösliches, orangegelbes Pulver, $\text{Pt}\,\text{NH}^3\,\text{J}$, sich ausscheidet. Löst man es in Ammoniak auf, so erhält man wieder die frühere Verbindung. Die Bromverbindung, $\text{Pt}\,\text{N}^2\,\text{H}^6\,\text{Br}$, krystallisirt in Würfeln.

$\text{Pt}\text{N}^2\text{H}^6\text{J}$.
$\text{Pt}\text{NH}^3\text{J}$.
$\text{Pt}\text{N}^2\text{H}^6\text{Br}$.

Versetzt man eine Auflösung der Basis mit wässerigem Cyanwasserstoff, so bildet sich Cyanwasserstoff-ammoniak und ein weifser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, $\text{Pt}\,\text{NH}^3\,\text{Cy}$, sondert sich aus; er löst sich in kochendem Ammoniak krystallisirt aber unverändert aus der Lösung wieder heraus.

$\text{Pt}\text{NH}^3\text{Cy}$.

Kocht man die orangegelbe Jodverbindung, $\text{Pt}\text{NH}^3\text{J}$, mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Silberoxyd, so erhält man die salpetersaure oder schwefelsaure Verbindung dieser Reihe. Die erstere giebt unter der Glocke der Luftpumpe abgedampft, weifse, krystallinische Krusten, $\text{Pt}\text{NH}^3\text{O}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$, die schwefelsaure ist wenig in kaltem Wasser löslich und sondert sich beim Erkalten einer heifsen Auflösung als weifses, krystallinisches Pulver aus, $\text{Pt}\text{NH}^3\text{O}+\dddot{\text{S}}+\dot{\text{H}}$. Das Krystallwasser kann, ohne das Salz zu zersetzen, nicht daraus abgeschieden werden.

$\text{Pt}\text{NH}^3\text{O}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{N}}$.
$\text{Pt}\text{NH}^3\text{O}+\dddot{\text{S}}+\dot{\text{H}}$.

Setzt man einige Tropfen Salzsäure zu diesen beiden Salzen hinzu, so scheidet sich ein schöner gelber krystallinischer Niederschlag aus, $\text{Pt}\,\text{NH}^3\text{Cl}$, welcher also

mit dem grünen Platinchlorür-Ammoniak gleich zusammengesetzt ist, auch kann man diesen, wenn man ihn lange Zeit mit einer concentrirten Lösung eines Ammoniaksalzes, z. B. mit Salmiak, kocht, in die gelbe Verbindung umändern, er löst sich nämlich darin auf und scheidet sich beim Erkalten in gelben Blättchen aus. Dieser Körper löst sich sehr leicht in Ammoniak auf und, indem er 1 Atom davon aufnimmt, bildet sich die früher erwähnte Verbindung, $Pt\bar{N}^2\bar{H}^6\overline{Cl}$, in deren Lösung Chlorwasserstoff keine Fällung hervorbringt.

Versetzt man eine Auflösung der Chlorverbindung, $Pt\bar{N}^2\bar{H}^6\overline{Cl}$, mit Platinchlorid, so erhält man einen olivengrünen Niederschlag, $Pt\overline{Cl}^2 + 2.(Pt\bar{N}^2\bar{H}^6\overline{Cl})$; setzt man Platinchlorid im Ueberschufs hinzu, so ändert sich der grüne Niederschlag in ein rothes, wenig lösliches, krystallinisches Pulver um, $Pt\overline{Cl}^2 + Pt\bar{N}^2\bar{H}^6\overline{Cl}$. Denselben Körper erhält man in kleinen glänzenden Krystallen, wenn man das grüne Platinchlorür-Ammoniak in einer kochenden Platinchloridlösung auflöst, beim Erkalten derselben. Diese Verbindung ist also ganz dem Chlorwasserstoff-ammoniak-Platinchlorid analog zusammengesetzt, indem es $Pt\bar{N}^2\bar{H}^6\overline{Cl}$ statt $\bar{N}\bar{H}^3\bar{H}\overline{Cl}$ enthält.

Aus den angeführten Thatsachen folgt, dafs in diesen Verbindungen drei verschiedene Basen enthalten sind, die an Sauerstoffsäuren gebunden, aus $Pt\bar{N}\bar{H}^3O$, $Pt\bar{N}^2\bar{H}^6O$ und $Pt\overline{Cl}\bar{N}^2\bar{H}^6O$ bestehen, wovon die zweite an Ververwandtschaft zu den Säuren dem Kali und Natron fast gleich ist.

Allgemeine Bemerkungen über die drei Platinbasen.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Basen mit der der Benzinschwefelsäure und ähnlicher Säuren und mit der des Ammoniakhydrats, so würde die erstere aus Platinamidhydrat, $Pt\bar{N}\bar{H}^2 + \dot{\bar{H}}$, die zweite aus Platinamid-Ammoniakhydrat, $Pt\bar{N}\bar{H}^2 + \bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}$, und die dritte aus Platinchlorüramid-Ammoniakhydrat, $Pt\overline{Cl}\bar{N}\bar{H}^2 + \bar{N}\bar{H}^3\dot{\bar{H}}$, bestehen. Die Zusammensetzung und Bildung dieser Amidverbindungen würde man sich auf dieselbe Weise vor-

zustellen haben, wie die früher erwähnten, z. B. das Oxamid und das später anzuführende Quecksilberamid. Beim Platinamid würde Platinchlorür sich mit Ammoniak verbunden haben und an der Berührungsstelle würde gleichfalls 1 Atom Chlorwasserstoff ausgetreten sein. Die Salze selbst würden demnach Ammoniaksalze sein, in welchen bei den beiden letztern mit dem Ammoniak Platinamid und Platinchlorür-Amid auf ähnliche Weise verbunden ist, wie in den benzinschwefelsauren Salzen mit der Schwefelsäure das Sulphobenzid oder in den ätheroxalsauren Salzen mit der Oxalsäure der Oxaläther. Die erstere Basis würde der Benzoësalpetersäure analog zusammengesetzt sein. Die wasserstoffsauren Verbindungen würden sich wie die ähnlichen Verbindungen des Ammoniaks verhalten, so dafs in ihnen statt des Wassers eine andere Wasserstoff-Verbindung, H̶Cl, H̶J, H̶Br, enthalten ist. An und für sich selbst sind die Basen schon von hohem Interesse, ganz besonders sind sie noch wichtig, weil sie einen sichern Anhaltspunkt gewähren für die Art und Weise, wie die Zusammensetzung der vegetabilischen Basen anzusehen sei. Ich werde daher bei diesen noch einmal ausführlich darauf zurückkommen.

29. Palladium.

841. Das Palladium erhält man häufig rein im Handel. Es ist dehnbar, läfst sich zu Drähten ausziehen und zu Blechen auswalzen. Es ist eben so schwer schmelzbar, wie Platin, und wird auf dieselbe Weise, wie dieses, schmiedbar gemacht. Es hat ein spec. Gewicht von 11,8 und eine bläulichweifse Farbe.

Physikalische,

Beim Zutritt der Luft erhitzt, läuft es bei einer gewissen Temperatur blau an; stärker erhitzt, wird das Oxyd, welches sich gebildet hatte, reducirt und die Oberfläche erscheint wieder metallisch. Es verhält sich also in dieser Hinsicht wie das Quecksilber. Mit Schwefel-

chemische Eigenschaften des Palladiums.

säure oder Salzsäure gekocht, bleibt es unverändert. Es zerlegt die Salpetersäure, doch ist die Wärme, welche sich dabei bildet, so gering, dafs kein Stickstoffoxydgas sich entwickelt, sondern salpetrichte Säure sich bildet, welche in der Auflösung bleibt, so wie dieses bei der Auflösung des Silbers in Salpetersäure bei einer niedrigen Temperatur der Fall ist (s. §. 725.). In Königswasser löst es sich leicht auf, indem sich Palladiumchlorür bildet. Die Metalle, durch welche das Silber gefällt wird, fällen auch das Palladium aus seinen Auflösungen. Es verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff zu Suboxyd, Oxydul und Oxyd.

Palladiumoxydul, $\dot{P}d$.

842. Palladiumoxydul erhält man als schwarze Masse, wenn man die salpetersaure Auflösung des Palladiums zur Trockne abdampft und bis zur vollständigen Vertreibung der Säure erhitzt. In Säuren löst es sich nur schwierig auf. Fällt man die Auflösung desselben mit kohlensaurem Natron, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag, Palladiumoxydulhydrat.

Palladiumsuboxyd.

Erhitzt man das Oxydul, bis sich Sauerstoff zu entwickeln anfängt, und erhält es so lange bei dieser Temperatur, bis die Entwickelung aufhört, so giebt es die Hälfte seines Sauerstoffs ab. Mit Säuren zerlegt sich der schwarze Rückstand in Oxydul und Metall, stärker erhitzt, giebt er Sauerstoff ab und hinterläfst Palladium; vielleicht ist er ein Suboxyd.

Palladiumoxydulsalze sind noch wenig bekannt; sie sind gelb gefärbt. Mit kaustischem Kali versetzt, bildet sich zuerst ein gelbgefärbtes basisches Salz, und bei einem Ueberschufs desselben eine klare, farblose Auflösung.

Salpetersaures Palladiumoxydul.

843. Das salpetersaure Palladiumoxydul erhält man durch Auflösung des Metalls in Salpetersäure. Durch Abdampfen unter der Schwefelsäureglocke kann man zwar Krystalle erhalten, die aber wegen ihrer Zerfliefslichkeit nicht bestimmbar sind. Mit Ammoniak im

Verbindungen

Ueberschufs versetzt, erhält man eine klare Auflösung,

aus welcher das darin enthaltene Doppelsalz durch Verdunsten und Erkalten in Krystallen, $\dot{Pd}\dddot{\ddot{N}}+2NH^3$, erhalten werden kann.

mit Ammoniak.

Setzt man zu der warmen ammoniakalischen Auflösung mehr salpetersaures Palladiumoxydul, als das Ammoniak auflöst, so sondern sich aus der concentrirten Auflösung gelbe Krystalle aus, $\dot{Pd}\dddot{\ddot{N}}+NH^3$.

Löst man das Palladiumoxydul in zweifach-oxalsaurem Ammoniak auf, und verdampft die Lösung, so erhält man gelbe Prismen, $NH^3\dot{H}\dddot{C}+\dot{Pd}\dddot{C}+2\dot{H}$, oder Nadeln, $NH^3\dot{H}\dddot{C}+\dot{Pd}\dddot{C}+8\dot{H}$.

Palladiumoxyd, $\ddot{Pd}$.

844. Palladiumoxyd. Setzt man zu einer Auflösung von Kaliumpalladiumchlorid, unter fortdauerndem Umrühren, allmählig eine concentrirte Auflösung von Kali, so scheidet sich ein gelbbrauner Körper aus, eine Verbindung von Palladiumoxyd, Kali und Wasser; setzt man auf einmal einen Ueberschufs von Kali hinzu, so erhält man eine braune Auflösung, aus welcher, wenn sie gekocht wird, das Palladiumoxyd, mit Kali verbunden, sich ausscheidet. Diese Verbindung löst sich nur schwierig in Sauerstoffsäuren auf. Erwähnenswerthe Salze sind vom Palladiumoxyd nicht bekannt.

Palladiumchlorür, Pd Gl.

845. Palladiumchlorür erhält man als eine krystallinische Masse von dunkelbrauner Farbe, wenn man Palladium mit Salzsäure übergiefst und so lange Salpetersäure hinzusetzt, bis es aufgelöst worden ist, und darauf die Flüssigkeit eindampft. Es zerfliefst an der Luft und löst sich leicht in Wasser. Aus einer concentrirten Lösung erhält man es unter der Schwefelsäureglocke mit 2 Atomen Wasser krystallisirt. Erhitzt man es bis zum Schmelzen in einem Glasgefäfs, so entweicht die Hälfte des Chlors und eine granatrothe, krystallinische Masse bleibt zurück, die an der Luft rasch zerfliefst und mit Wasser sich zersetzt, indem ein Theil des Palladiums sich ausscheidet und eine Doppelverbindung von Chlorür und Subchlorür sich auflöst.

Setzt man zu der Auflösung von Palladiumchlorür Chlorkalium oder Salmiak, und dampft die Auflösung bis zur Krystallisation ab, so krystallisiren Doppelsalze, $\mathrm{K\bar{C}l + Pd\bar{C}l}$ oder $\mathrm{\bar{N}\bar{H}^3\,\bar{H}\bar{C}l + Pd\bar{C}l + \dot{\bar{H}}}$, in schönen Krystallen heraus. Das Palladiumchlorür bildet aufserdem noch mit vielen Chlormetallen ähnliche krystallisirte Doppelsalze.

Palladiumchlorür-Ammoniak.

846. Ammoniak verbindet sich mit dem Palladiumchlorür, Palladiumjodür und Palladiumcyanür. Die erste Verbindung erhält man, wenn man eine Auflösung von Palladiumchlorür mit Ammoniak im Ueberschufs fällt, als rothen Niederschlag, $\mathrm{Pd\bar{C}l + \bar{N}\bar{H}^3}$. Durch Kochen mit Wasser wird er zum Theil zerlegt, und aus der Auflösung sondert sich beim Erkalten ein gelber krystallisirender Körper von derselben Zusammensetzung aus; löst man die gelbe und rothe Verbindung in kochendem Ammoniak auf, so erhält man beim Verdampfen derselben unter Zusatz von Ammoniak weifse Krystalle, $\mathrm{Pd\bar{C}l + 2\bar{N}\bar{H}^3 + \dot{\bar{H}}}$. Versetzt man die Auflösung dieser Krystalle mit einer Säure, so fällt der gelbe Körper krystallinisch nieder.

Palladiumchlorid, $\mathrm{Pd\bar{C}l^2}$.

847. **Palladiumchlorid** bildet sich, wenn man trockenes Palladiumchlorür in concentrirtem Königswasser mit Unterstützung von Wärme auflöst. Dampft man die Auflösung ab, so entweicht Chlor, und Palladiumchlorür bleibt zurück. Setzt man zu der Auflösung Chlorkalium, so scheidet sich als rothes Pulver Kaliumpalladiumchlorid aus. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man Kaliumpalladiumchlorür mit Königswasser übergiefst und damit zur Trockne eindampft. In Wasser ist sie fast ganz unlöslich, und wird davon zum Theil zerlegt, indem sich Chlor entwickelt. In Salzsäure ist sie etwas löslich. Beim Verdampfen der Säure erhält man sie in kleinen Krystallen, $\mathrm{K\bar{C}l + Pd\bar{C}l^2}$, welche Octaëder sind. Ganz ähnlich verhält sich der Salmiak zum Palladiumchlorid.

Kalium-Palladiumchlorid.

848. Palladiumjodür erhält man, wenn man zu einem löslichen Jodmetalle Palladiumchlorür hinzusetzt. Es ist so wenig in Wasser löslich, dafs man in einer Auflösung, welche $\frac{1}{400000}$ Jod enthält, dieses dadurch nachweisen kann, und dieses Verhalten ist sehr wichtig geworden, weil man dadurch die geringste Menge Jod in der Pflanzenasche, die man für diesen Zweck mit Wasser ausziehen und mit Schwefelsäure neutralisiren mufs, im Meereswasser, Mineralquellen u. s. w. auffinden kann.

Palladiumjodür.

849. Palladiumjodür-Ammoniak, $PdJ + NH^3$, erhält man, wenn man Palladiumjodür in erwärmtem Ammoniak, wozu man ein wenig Salzsäure setzt, auflöst, und die Auflösung mit einer Säure versetzt, als einen gelben Niederschlag, welcher, wenn man ihn eine Zeitlang feucht stehen läfst, sich nach einiger Zeit in einen rothen krystallinischen Körper von derselben Zusammensetzung umändert. Dieselben rothen Krystalle erhält man, wenn man eine Auflösung der Verbindung in Ammoniak an der Luft verdampfen läfst.

Palladiumjodür-Ammoniak.

850. Palladiumcyanür erhält man, wenn man Palladiumchlorür oder salpetersaures Palladiumoxydul mit Cyanquecksilber fällt, als blafsgelben Niederschlag. Durch diese Fällung kann man Palladium sehr leicht in Auflösungen entdecken; die Auflösung mufs jedoch neutral sein. Erhitzt, hinterläfst es Palladium. Löst man Palladiumcyanür in Cyankalium auf und dampft die Auflösung zur Krystallisation ab, so erhält man Kalium-Palladiumcyanür entweder in Blättchen, $KCy + PdCy + \dot{H}$, oder bei einer niedrigen Temperatur in bestimmbaren Krystallen, $KCy + PdCy + 3\dot{H}$.

Palladiumcyanür, $PdCy$.

851. Löst man Palladiumcyanür unter Erwärmung in Ammoniak auf, so sondert sich schon beim Erkalten der Auflösung Palladiumcyanür-Ammoniak, $PdCy + NH^3$, in Krystallen aus.

Palladiumcyanür-Ammoniak.

852. Schwefelpalladium erhält man durch Zu-

Schwefel-

palladium. sammenschmelzen von Schwefel und Palladium als grauweifse Masse, und durch Fällung eines Palladiumoxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff als dunkelbraunen Niederschlag.

Legirungen, 853. Mit den meisten Metallen läfst sich das Palladium zusammenschmelzen und bildet damit Legirungen.

Vorkommen, 854. Palladium ist in der Natur auf dem Harze bei Tilkerode und in einem brasilianischen Platinsande gefunden worden. Im Platinerz ist ¼ bis 1 p. C., in einem gediegenen Gold, welches in Südamerika in vielkantigen Körnern vorkommt, 9,85 p. C. Palladium und in einigen Goldsorten, welche aus Brasilien kommen, sind davon 5 bis 10 p. C. enthalten.

Gewinnung des Palladiums. Aus einer Goldlegirung kann man es leicht gewinnen, wenn man das Gold und Palladium in Königswasser auflöst, die Auflösung mit Kali neutralisirt und mit Cyanquecksilber fällt. Hat das niedergefallene Cyanpalladium einen Stich ins Grünliche, so ist etwas Kupfer mit niedergefallen. Man befreit es davon, wenn man das Cyanpalladium beim Zutritt der atmosphärischen Luft erhitzt, in Königswasser auflöst, und, nachdem man Chlorkalium zu der Auflösung hinzugesetzt hat, zur Trockne abdampft. Aus der trocknen Masse zieht man mit Alkohol das Kaliumkupferchlorid aus, und die Palladiumverbindung bleibt zurück, welche man stark glüht, wobei das Palladiumchlorür in Palladium und Chlor zersetzt wird. Das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus, und das Palladium löst man in Königswasser auf; die Auflösung versetzt man mit Salmiak, erhitzt den erhaltenen Palladiumsalmiak, und behandelt den Palladiumschwamm, wie den Platinschwamm, um ihn schmiedbar zu machen. Eben so verfährt man mit dem Cyanpalladium, welches man bei der Darstellung des Platins aus den Erzen erhält, nachdem man durch Erhitzen an der Luft das Cyan verbrannt hat; und auf dieselbe Weise kann man das im Handel vorkommende Palladium, welches man in England aus dem palladiumhaltigen Golde gewinnt, reinigen.

30. Rhodium.

855. An **Rhodium** ist im brasilianischen Platinsande 0,4 p. C.; in dem von Barbacoas in Columbien 3 p. C.; in dem von Nischne-Tagilsk in Sibirien 0,86—1,15 enthalten; mit Gold verbunden, kommt es in America vor. Vorkommen,

Man erhält es, wenn man die Auflösung des Platinerzes (s. u. §. 895. u. 896.), aus welcher man das Palladium durch Cyanquecksilber gefällt hat, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, um das Cyanquecksilber in Quecksilberchlorid umzuändern, zur Trockne abdampft und mit Alkohol von 0,837 auszieht, welcher die Chloride und die Verbindungen derselben mit Chlornatrium auflöst, und nur die Verbindung von Chlornatrium mit Chlorrhodium zurückläfst. Diesen mit Alkohol gut ausgewaschenen Rückstand erhitzt man bis zum Weifsglühen, wodurch das Rhodiumchlorid in Chlor, das entweicht, und in Rhodium zersetzt wird, welches, wenn man das Chlornatrium durch Wasser ausgezogen hat, als weifse, zusammengesinterte Masse zurückbleibt; oder man kann das Natrium-Rhodiumchlorid vermittelst Wasserstoffgas reduciren. Gewinnung,

Es sieht aus wie Platin, ist durchaus unschmelzbar und nicht schmiedbar, so dafs man es nur in einer zusammenhängenden, spröden, leicht pulverisirbaren, harten Masse erhalten kann, wenn man Schwefel- oder Arsenikrhodium beim Zutritt der Luft stark erhitzt. Es hat ein specifisches Gewicht von ungefähr 11. physikalische,

Es wird von keiner Säure aufgelöst; nur wenn man es mit Kupfer und einigen andern Metallen zusammenschmilzt, oder wenn es mit Platin verbunden vorkommt, wird es von Königswasser aufgelöst und verbindet sich mit Chlor. Mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen, löst es sich auf und entwickelt schweflichte Säure. Fein gepulvert und beim Zutritt der Luft erhitzt, oxydirt es sich, und zwar zuerst wahrscheinlich zu Rho- chemische Eigenschaften

diumoxydul und dann zu Rhodiumoxydoxydul. Es verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff; nur das Oxyd kennt man im isolirten Zustande.

Rhodiumoxyd-Kali.

856. Schmilzt man Kalihydrat, Salpeter und Rhodium zusammen, und zieht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so bleibt Rhodiumoxyd-Kali zurück, welches, mit Salzsäure digerirt, Kali daran abgiebt und

Rhodiumoxydhydrat.

Rhodiumoxydhydrat, $\ddot{R}\dot{H}$, von graugrüner Farbe zurückläfst. Dampft man Kalium-Rhodiumchlorid mit kohlensaurem Kali ein, so sondert sich gleichfalls Rhodiumoxyd-Kali aus, welches, gut ausgewaschen, sich in Salzsäure auflöst. Die Auflösung, welche gelb gefärbt ist, enthält Kaliumrhodiumchlorid, erhält aber erst, wenn sie abgedampft wird, die eigenthümliche rothe Farbe dieser Verbindung. Versetzt man eine rothe Rhodiumchloridverbindung mit Ammoniak, so scheidet sich nach einiger

Rhodiumoxyd-Ammoniak.

Zeit ein gelbgefärbter Körper aus, Rhodiumoxydammoniak, welches, erhitzt, sich zerlegt, jedoch ohne Detonation, und Rhodium zurückläfst. Das Rhodium liefert demnach gelb- und rothgefärbte Verbindungen; diese Farbenverschiedenheit rührt wahrscheinlich von zwei Modificationen des Rhodiumoxyds her. Nur Verbindungen des Rhodiumoxyds mit Säuren sind bekannt.

Schwefelsaures,

857. Behandelt man das auf nassem Wege dargestellte Schwefelrhodium mit rauchender Salpetersäure, so erhält man ein braunes Pulver, welches neutrales schwefelsaures Rhodiumoxyd ist, das sich in Wasser auflöst und nicht krystallisirt erhalten werden kann. Löst man Rhodiumoxyd in Salpetersäure auf, so erhält

salpetersaures Rhodiumoxyd.

man ein dunkelrothes Salz, welches mit salpetersaurem Natron zu einem Doppelsalz in schönen dunkelrothen Krystallen, $\dot{Na}\ddot{\ddot{N}} + \ddot{R}\ddot{\ddot{N}}^3$, anschiefst.

Rhodiumchlorid.

858. Rhodiumchlorid, RCl^3, erhält man, wenn man Kalium-Rhodiumchlorid in Wasser auflöst und das Kalium vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure fällt. Es bildet, in Wasser gelöst, eine dunkelrothe Auflösung,

und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Erhitzt, zersetzt es sich sogleich in Chlor und in Rhodium, ohne dafs eine niedrigere Chlorstufe gebildet wird. Leitet man Chlorgas über fein zertheiltes, vermittelst Wasserstoffgas dargestelltes Rhodium, so bildet sich eine rothe, in Wasser unlösliche Verbindung von Rhodiumchlorür mit Rhodiumchlorid, $RGl^2 + RGl^3$.

Kalium-Rhodiumchlorid. Kalium-Rhodiumchlorid bildet sich, wenn man zu einem Gemenge von gleichen Theilen gepulvertem Rhodium und Chlorkalium, welches man bis zum Rothglühen erhitzt, so lange Chlorgas leitet, als noch etwas absorbirt wird; löst man es in Wasser auf und dampft die Auflösung zur Krystallisation ab, so erhält man es in dunkelrothen Krystallen, $2KGl + RGl^3 + 2\dot{H}$. Eine diesem Salze ähnliche Verbindung des Rhodiumchlorids mit Salmiak, $2.NH^3HGl + RGl^3 + \dot{H}$, erhält man, wenn man eine Auflösung von Rhodiumchlorid mit Salmiak versetzt und zur Krystallisation abdampft.

Natrium-Rhodiumchlorid. Das Natrium-Rhodiumchlorid (s. oben §. 855.) ist leicht in Wasser löslich; durch Abdampfen der wässerigen Auflösung und Erkalten derselben erhält man es leicht in schönen, dunkelrothen Krystallen, $3.NaGl + RGl^3 + 18\dot{H}$.

Schwefelrhodium. 859. Schwefelrhodium erhält man, wenn man Schwefel und Rhodium zusammen erhitzt; die Verbindung schmilzt bei der Temperatur des Gebläseofens. Setzt man zu einer Auflösung von Natriumrhodiumchlorid Schwefelwasserstoff-Ammoniak, so erhält man einen braunen Niederschlag, welcher sich in der Luft wie Schwefelplatin verhält.

31. Ruthenium.

Darstellung des Rutheniums. 860. Die Rückstände des russischen und amerikanischen Platinerzes (s. u. §. 895.) enthalten $1 - 1\frac{1}{2}$ p. C. Ruthenium, das Osmium-Iridium 3—6 p. C. Man gewinnt es

am besten aus dem letztern, indem man es auf die für die Darstellung des Iridiums angegebene Methode (s. u. §. 868.) mit Chlor behandelt. Zieht man nämlich die aufgeschlossene Masse mit kaltem Wasser aus und setzt zu der concentrirten braunrothen Lösung einige Tropfen Ammoniak, so scheidet sich beim Erhitzen ein schwarzbrauner Niederschlag aus, der aus Rutheniumsesquioxydul und Osmiumoxyd (oder Osmium §. 889.) besteht; denn die erhaltenen Chlorverbindungen des Rutheniums und des Osmiums zerlegen sich mit Wasser, wenn sie erhitzt werden, in Chlorwasserstoff und in die Oxyde dieser Metalle, was bei den Chlorverbindungen der andern im Platinerz vorhandenen Metalle nicht der Fall ist. Der ausgewaschene Niederschlag wird in einer Retorte mit Salpetersäure erhitzt und destillirt, wobei die Osmiumsäure übergeht. Der Rückstand wird mit Kali und salpetersaurem Kali geglüht, mit kaltem destillirten Wasser ausgezogen, die gelbe Auflösung giefst man, nachdem sie sich durch Hinstellen geklärt hat, ab und neutralisirt sie mit Salpetersäure, wodurch sich sammetschwarzes Rutheniumsesquioxydul absetzt, welches man in einem Strom von Wasserstoffgas reducirt. Man erhält auf diese Weise das Ruthenium in kleinen, metallglänzenden, porösen Stücken. Es ist sehr spröde, unschmelzbar, unlöslich in Säuren; Königswasser löst nur Spuren davon auf; an der Luft erhitzt, oxydirt es sich. Es verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff.

Eigenschaften.

Rutheniumoxydul, $\dot{R}u$.

861. Rutheniumoxydul. Die niedrigste Oxydationsstufe erhält man, wenn man das Chlorür mit kohlensaurem Natron mengt und in einem Strom von Kohlensäure erhitzt. Zieht man den Rückstand mit Wasser aus, so bleibt ein schwarzgraues, metallähnliches Pulver zurück, welches unlöslich in Säuren ist und durch Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reducirt wird.

Rutheniumsesquioxydul.

862. Rutheniumsesquioxydul. Fällt man eine Auflösung des Sesquichlorürs mit Alkalien, so erhält man ein schwarzbraunes Pulver, $\ddot{R}u + 3\dot{H}$, das sich mit gel-

ber Farbe in Säuren auflöst, in Alkalien ist es unlöslich; es enthält, selbst gut ausgewaschen, noch etwas Alkali.

Rutheniumoxyd, $\dot{Ru}$.

863. Das Rutheniumoxyd erhält man, mit Schwefelsäure verbunden, wenn man das Schwefelruthenium, welches bei der Behandlung des Rutheniumsequichlorürs mit Schwefelwasserstoff erhalten wird, vermittelst Salpetersäure oxydirt. Versetzt man die gelbe Auflösung dieses Salzes mit einem Alkali, so scheidet sich erst beim Abdampfen das gelbbraune Oxydhydrat aus. Glüht man das Salz stark, so bleibt das Oxyd in kleinen, metallisch glänzenden, blaugrünen Theilchen zurück.

Rutheniumsäure, $\dddot{Ru}$.

864. Rutheniumsäure, mit Kali verbunden, ist in der Lösung des mit Kali und Salpeter geglühten Rutheniums enthalten. Die Lösung des Salzes hat eine schöne pomeranzengelbe Farbe. Die Säure zerlegt sich sehr leicht in Oxyd und Sauerstoff. Ein Zusatz von Säuren bringt darin einen schwarzen Niederschlag hervor, welcher wahrscheinlich ein Hydrat des Sesquioxyduls ist.

Rutheniumchlorür.

865. Rutheniumchlorür, RuCl, erhält man, wenn über glühendes Ruthenium sehr lange Zeit Chlor geleitet wird. Es ist schwarz, theilweis krystallinisch, in Wasser und Säuren unlöslich, und wird nur sehr wenig durch Kali zersetzt.

Rutheniumsesquichlorür.

866. Rutheniumsesquichlorür bildet sich, wenn man das Sesquioxydulhydrat in Salzsäure auflöst. Zur Trockne abgedampft, wird der weiter erhitzte Rückstand grün und an einigen Stellen blau, an der Luft zerfliefst er, und in Wasser und Weingeist löst er sich, indem eine basische Verbindung zurückbleibt, mit gelbrother Farbe. Eine verdünnte Auflösung desselben zerlegt sich beim Erhitzen in Salzsäure und Sesquioxydulhydrat, bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Zersetzung erst nach einiger Zeit und unvollständig.

Verbindungen desselben mit Chlorkalium

Rutheniumsesquichlorür erhält man mit Chlorkalium oder Chlorwasserstoffammoniak verbunden, wenn man zu der Rutheniumverbindung in concentrirter Lösung Chlorkalium oder Salmiak hinzusetzt, als dunkel-

und Salmiak.

braune, krystallinische Niederschläge, $2KCl + RuCl^3$ und $2.NH^3 HCl + RuCl^3$, die in Weingeist vollkommen unlöslich, und in Wasser schwer löslich sind. Aus den Auflösungen krystallisiren sie schwer und nur, wenn sie concentrirt sind.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Sesquichlorürs, so scheidet sich braunes Schwefelruthenium aus und die Flüssigkeit nimmt eine schön lasurblaue Farbe an, vielleicht von einem löslichen Chlorür. Alkalien fällen aus der Lösung des Sesquichlorürs das Sesquioxydulhydrat als schwarzbraunen, in überschüssigem Kali unlöslichen Niederschlag. Ameisensaures und oxalsaures Natron reduciren nicht das Metall, entfärben aber die Auflösung.

Ob ein Rutheniumchlorid existirt, wie es darzustellen sei, und ob man damit eine Chlorkaliumverbindung und das Oxydhydrat darstellen könne, müssen noch nähere Untersuchungen zeigen.

32. Iridium.

Vorkommen des Iridiums in der Natur.

867. In der Natur kommt Iridium mit Platin in Würfeln, in welcher Form auch das Platin krystallisirt, zusammenkrystallisirt vor; die Krystalle enthalten 20 p. C. Platin; aufserdem macht es einen Bestandtheil des gediegenen Platins aus. Am häufigsten aber kommt es mit Osmium verbunden vor, und zwar in verschiedenen Verhältnissen. Diese Verbindungen sind oft mit dem Platinerz gemengt, und lassen sich alsdann durch ihr grofsblättriges Gefüge und ihren Glanz davon leicht unterscheiden, häufig aber auch ohne Platinerz mit gediegenem Golde u. s. w. Am besten stellt man es zugleich mit dem Osmium aus diesen Verbindungen dar, welche man bei den Mineralienhändlern erhalten kann.

Darstellung desselben aus dem Osmium-Iridium

868. Man pulverisirt sie in einem Stahlmörser, wozu man am zweckmäfsigsten den sogenannten Diamantmörser anwendet, reibt sie so fein als möglich, und zieht das

etwa beigemengte Eisen, welches von den Pochstempeln herrührt, mit Salpetersäure aus. Gleiche Theile von diesem Pulver und Salpeter mengt man mit einander und erhitzt das Gemenge in einer Porcellan-Retorte, welche man mit einer Vorlage und mit einem Entbindungsrohre versieht. Die Retorte erhitzt man allmählig bis zum Weifsglühen, und die sich entwickelnden Gasarten leitet man in wässeriges Ammoniak. Das Osmium und Iridium oxydiren sich auf Kosten der Salpetersäure des Salpeters. Ein Theil der gebildeten Osmiumsäure entweicht mit dem Stickstoffoxydgas und verbindet sich mit dem Ammoniak, ein anderer Theil setzt sich in der Vorlage an. Die Vorlage spült man mit Ammoniak aus.

vermittelst Salpeter,

Den Rückstand in der Retorte löst man in Wasser auf. Die Auflösung, welche man von dem unlöslichen Rückstande, der Osmiumsäure, Iridiumoxyd-Kali und noch unzersetztes Erz enthält, abgiefst, wird mit Salpetersäure im Ueberschufs versetzt und die Hälfte abdestillirt. Durch die Salpetersäure wird das osmiumsaure und das Iridiumoxyd-Kali zerlegt, und die flüchtige Osmiumsäure geht in die Vorlage über. Das Iridiumoxyd trennt man von der Flüssigkeit durch Filtration. Die kleine Menge salpetersaures Iridiumoxyd, die in der Flüssigkeit durch die Salpetersäure aufgelöst wird, kann man durch Verdampfen und Erwärmen leicht daraus abscheiden; das gut ausgewaschene Iridiumoxyd digerirt man mit Salzsäure. Das Chlor, welches sich dabei entwickelt, rührt noch von Salpetersäure her, welche sich mit dem Oxyd verbunden hat. Die Auflösung trennt man durch Filtration vom Rückstande, welcher hauptsächlich aus unzersetztem Erz besteht. Zu der Auflösung setzt man Salmiak hinzu; eine Verbindung von Salmiak mit Iridiumchlorid scheidet sich ab, und eine von Salmiak mit Iridiumchlorür bleibt aufgelöst und wird durch Abdampfen gewonnen. Glüht man diese Verbindungen, so bleibt Iridium zurück.

Viel einfacher und leichter findet das Aufschlie-

vermittelst

Kali und chlorsauren Kali's,

schliefsen des Osmium-Iridiums Statt, wenn man gleiche Theile Kali und chlorsaures Kali in einem Porzellantiegel bis zum Schmelzen erhitzt und in die geschmolzene Masse ungefähr das Dreifache des Erzes, ohne es zu zerkleinern, einträgt. Ueber einer Spirituslampe kann man 600 Gramm des Erzes auf diese Weise behandeln und nach einer halben Stunde sind wenigstens 50 Gramm aufgeschlossen. Schliefst man die Operation, wenn das Schäumen aufhört und die Masse fest wird, so entwickelt sich durchaus keine Osmiumsäure.

vermittelst Chlor.

Eine sehr einfache Methode, Osmium und Iridium zu gewinnen, besteht darin, dafs man entweder die reine Verbindung, oder eben so gut auch den Rückstand von der Auflösung des Platinerzes mit dem gleichen Gewichte verknisterten Kochsalz innig mengt und in ein Glasrohr einfällt; das Rohr legt man dann horizontal in einen Ofen, und erhitzt es durch herumgelegte Kohlen bis zum Rothglühen. Das eine Ende des Rohres bringt man mit einer Flasche in Verbindung, in welcher man Chlor entwickelt, und an das andere pafst man luftdicht eine Vorlage mit Tubulus und Entbindungsrohr an, welches in wässeriges Ammoniak hineingeht. Das Chlor läfst man allmählig sich entwickeln. Es wird vollständig absorbirt, und wenn es anfängt sich aus dem Entbindungsrohre zu entwickeln, so ist die Operation als vollendet anzusehen. Der gröfste Theil der Verbindung wird in Chlormetalle umgeändert. Das Chlorosmium zerlegt sich durch das Wasser, welches dem Chlorgase beigemengt ist, in Chlorwasserstoffsäure, Osmiumsäure und metallisches Osmium, welches sich von Neuem mit dem Chlor zu Chlorosmium vereinigt. Die Osmiumsäure setzt sich krystallinisch in der Vorlage an; wenn man den Apparat aus einander nimmt, verkorkt man die Vorlage sogleich, erhitzt sie ein wenig, bis die Osmiumsäure schmilzt, und giefst sie mit der gröfsten Vorsicht in ein gut verschliefsbares Gefäfs. Aus der ammoniakalischen osmiumhaltigen Flüssigkeit gewinnt man das Osmium. Das Rohr zer-

schlägt man in Stücke und übergiefst die Masse mit Wasser. Titaneisen und andere Verunreinigungen des Erzes bleiben mit gröberen Blättchen des unzersetzten Erzes ungelöst zurück. Im Wasser hat sich eine Verbindung von Chlornatrium mit Iridiumchlorid aufgelöst; aufserdem enthält sie noch Osmiumsäure von zersetztem Chlorosmium, welche man dadurch trennt, dafs man die Auflösung bis zur Hälfte in eine Vorlage mit wässerigem Ammoniak überdestillirt. Man zersetzt die zurückbleibende Hälfte mit einem Ueberschufs von kohlensaurem Natron, und dampft sie bis zur Trockne ab, wobei sich Iridiumoxyd-Natron als blauschwarzer Niederschlag ausscheidet. Die eingetrocknete Masse wird in einem Tiegel geglüht, mit Wasser ausgezogen und ausgewaschen; sie besteht aus Iridiumoxyd-Natron mit Eisenoxyd verunreinigt. Man reducirt sie vermittelst Wasserstoffgas in einem Glasrohre, welches man erhitzt, und zieht das Natron mit Wasser, und das Eisen mit concentrirter Salzsäure aus. Die poröse Metallmasse prefst man zwischen Löschpapier zuerst gelinde und dann unter einer starken Schraubenpresse. Den stark zusammengeprefsten Kuchen erhitzt man in einem Gebläseofen bis zum Weifsglühen, wodurch man es in einer zusammenhängenden Masse erhält, welche sich poliren läfst. Erhitzt man Kalium-Iridiumchlorid in einem Gebläseofen, bis sich alles Chlorkalium verflüchtigt hat, so bleibt das Iridium als eine, aus krystallinischen Schüppchen bestehende, lockere Masse zurück.

Um das Iridium vollständig vom Osmium zu reinigen, erhitzt man es im porösen Zustande, und leitet einen Strom von Chlorgas darüber. Das Osmium verflüchtigt sich, indem es sich mit dem Chlor verbindet, vollständig; das Iridiumchlorür reducirt man nachher durch starkes Glühen.

869. Das in der Natur vorkommende Iridium, das 20 p. C. Platin enthält, hat einen ausgezeichneten Glanz und eine weifse Farbe, welche zwischen der des Platins und des Silbers steht. Es kommt in Octaëdern krystal-

Physikalische,

lisirt vor, ist härter als Feldspath und hat ein spec. Gewicht von 22¾.

Das Iridium ist viel schwerer schmelzbar als Platin: nur vor einem starken Knallgasgebläse kann man es zu kleinen Kugeln schmelzen. Es ist nicht dehnbar, zerspringt leicht unter dem Hammer, und zeigt auf der Bruchfläche ein krystallinisches Gefüge. Im Schmelzen absorbirt es Luftarten, die es, wie das Silber, beim Erkalten wiederum abgiebt, so daſs die erkaltete Kugel porös ist. Das zusammengepreſste Iridium hat ein specifisches Gewicht von 15,7.

Digerirt man Iridiumsesquioxydul mit Ameisensäure, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt, so erhält man ein dem Lampenruſs ähnliches Pulver, welches fein zertheiltes Iridium ist. Es condensirt, wie die poröse Kohle, Gasarten, und bewirkt die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff. Es löst sich in Königswasser auf.

chemische Eigenschaften des Iridiums.

870. Das geglühte Iridium wird von keiner Säure angegriffen, und kann nur mit Chlor oder Sauerstoff wieder verbunden werden, entweder wenn man zu einem erhitzten Gemenge von Iridium und Chlornatrium Chlor leitet, oder Iridium mit Salpeter schmilzt. Ist Iridium mit Platin legirt, so löst es sich in Königswasser auf.

Das Iridium verbindet sich in drei Verhältnissen mit Sauerstoff, und in eben so vielen mit Chlor. Bei derselben Menge Metall verhalten sich diese Substanzen zu einander in den verschiedenen Verbindungsstufen wie $1\frac{1}{2} : 2 : 3$. Die Verbindungen, in welchen das Verhältniſs $1\frac{1}{2}$ und 3 vorkommt, nennt man Sesquioxydul und Sesquioxyd, oder Sesquichlorür und Sesquichlorid.

Iridiumsesquioxydul.

871. Das Sesquioxydul, $\ddot{\text{Ir}}$, erhält man als ein schwarzes, in Säuren unlösliches Pulver, wenn man das Kalium-Iridiumsesquichlorür mit kohlensaurem Natron mengt, in einem Strom von Kohlensäure bei schwacher Hitze zersetzt und nachher die Masse mit Wasser auszieht. Man erhält es am leichtesten, wenn man Kalium-Iridium-

chlorid mit kohlensaurem Natron erhitzt, wobei Kohlensäure und Sauerstoff entweichen, und die Masse mit Wasser auszieht. Aus dem unlöslichen Rückstande, welcher aus Iridiumsesquioxydul-Natron besteht, zieht man das Natron mit Salpetersäure aus. Es ist ein bläulichschwarzes Pulver, welches eine ziemlich hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden, verträgt; bei einer starken Rothglühhitze zerlegt es sich in Iridium und Sauerstoff. Es ist in Säuren vollkommen unlöslich. In Wasserstoff reducirt es sich, ohne dafs man es zu erhitzen braucht.

Iridiumoxyd, $\dot{J}r + 2\dot{H}$

872. **Iridiumoxyd.** Fällt man die erhitzte Auflösung einer Iridiumchloridverbindung mit Kali, so erhält man einen voluminösen, blauen Niederschlag, $\dot{J}r + 2\dot{H}$, welcher etwas Kali enthält; beim Erhitzen in einem Strom von Kohlensäure verglüht er, indem er sein Wasser und 1—1½ p. C. Sauerstoff abgiebt. Der Rückstand ist in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure fast unlöslich, in Salzsäure löst er sich langsam aber vollkommen mit indigblauer Farbe, die beim Erhitzen rothbraun wird, indem sich Iridiumchlorid bildet.

Setzt man zu gepulvertem Kalium-Iridiumchlorid eine Kalilösung hinzu, so ändert es sich in ein hellgrünes, krystallinisches Pulver, Kalium-Iridiumsesquichlorür um, indem ein Theil des Chlors an das Kali tritt und damit Chlorkalium und chlorsaures Kali bildet. Wird eine Auflösung des Sesquichlorürs mit Kali versetzt, so entsteht kein Niederschlag; erhitzt man aber die Auflösung, bis sie sich entfärbt hat und setzt alsdann vorsichtig etwas Säure hinzu, so scheidet sich ein grünlich-weifser Niederschlag (Sesquioxydulhydrat) ab, welcher schnell in das dunkelblaue Oxydhydrat übergeht, indem rasch aus der Luft Sauerstoff absorbirt wird.

Iridiumsäure, $\dddot{J}r$.

873. **Iridiumsäure.** Glüht man reines Iridium mit Salpeter mehrere Stunden hindurch, so erhält man eine dunkelgrüne Masse, die sich zum Theil mit indigblauer Farbe löst, zum Theil als schwarzblaues krystallinisches Pulver ungelöst zurückbleibt. In diesem ist

Iridiumsäure, $\dddot{J}r$, mit Kali verbunden, enthalten. Es löst sich in Salzsäure ohne Rückstand mit indigblauer Farbe. Schon beim Auflösen entwickelt sich Chlor, und sehr bald ändert sich die blaue Farbe in eine grüne und beim Erwärmen in eine rothbraune um, indem sich Iridiumchlorid bildet.

Iridiumsesquichlorür.

874. **Iridiumsesquichlorür** erhält man, mit Chlorkalium verbunden, wenn man das Kalium-Iridiumchlorid mit 8 Th. Wasser anrührt, schweflichtsaures Gas im Ueberschufs hineinleitet und die klare, noch warme Auflösung mit Kali sättigt. Beim Erkalten derselben bilden sich kleine, glänzende, olivengrüne Krystalle, $3KGl + JrGl^3 + 6\dot{H}$, die beim Trocknen undurchsichtig werden, indem sie Wasser abgeben, und in Wasser sich leicht und unverändert auflösen.

Leitet man zu pulverförmigem Iridium so lange Chlor als noch eine Einwirkung Statt findet, so erhält man ein Gemenge von Sesquichlorür mit Iridiummetall, welches von den Alkalien nur wenig angegriffen wird.

Iridiumchlorid, $JrGl^2$.

875. **Iridiumchlorid** erhält man, wenn man Kalium-Iridiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt. Die wässerige Auflösung desselben ist dunkelrothbraun; dampft man sie ab, so entweicht Chlor, und Sesquichlorür bleibt zurück.

Kalium-Iridiumchlorid.

Kaliumiridiumchlorid erhält man, wenn man zu einem erhitzten innigen Gemenge von Chlorkalium und porösem Iridium so lange Chlor leitet, als noch etwas absorbirt wird. Mit wenig Wasser zieht man das überflüssige Chlorkalium aus, und in kochendem Wasser löst man nachher die Verbindung auf, die aus der heifsen Auflösung in schönen Krystallen, $KGl + JrGl^2$, welche Octaëder sind, herauskrystallisirt. Sie ist sehr wenig in kaltem Wasser löslich. Die Auflösung sieht roth aus, in dünnen Schichten oder verdünnt aber mehr gelb. Mit Ammoniak versetzt, wird sie zersetzt, und Stickstoff entwickelt sich, indem Chlorwasserstoff und Iridiumsesquichlorür-Ammoniak sich bilden.

Löst man mit dem Chlorkalium oder der Salmiakverbindung zugleich die Verbindung von Chlorplatin mit Chlorkalium oder Salmiak auf, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung octaëdrische Krystalle, welche Platin enthalten.

Chlorwasserstoff-Ammoniak-Iridiumchlorid.

Setzt man zur Natrium-Iridiumchloridauflösung Salmiak, so sondert sich eine Verbindung von Iridiumchlorid und Salmiak aus, welche sehr wenig in kaltem Wasser löslich ist. In heifsem Wasser aufgelöst, krystallisirt sie beim Erkalten in Octaëdern heraus, $NH^3 HCl + JrCl^2$.

Natrium-Iridiumchlorid.

Natrium-Iridiumchlorid wird wie die Kaliumverbindung dargestellt, ist in Wasser leicht löslich, und sondert sich beim Erkalten der heifsen Auflösung in schönen Krystallen aus. Es ist dem entsprechenden Platinsalz sehr ähnlich.

Schweflichte Säure, Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür, Alkohol ändern das Iridiumchlorid in Sesquichlorür um, nie in ein Chlorür; in einigen Fällen aber kann Iridium metallisch ausgeschieden werden.

Cyan und Iridium.

876. Eine Verbindung des Cyans mit Iridium hat man bisher noch nicht isolirt dargestellt; nur mit Cyankalium verbunden, erhält man eine solche auf ähnliche Weise, wie Kaliumplatinchlorür. Sie krystallisirt in Zwillingskrystallen, ungefähr so wie der Gyps. Sie enthält kein Wasser.

Schwefel und Iridium.

877. Schwefel verbindet sich mit Iridium, wenn man ihn damit erhitzt, doch nicht vollständig mit der ganzen angewandten Menge. Fällt man Sauerstoff- oder Chlorverbindungen des Iridiums mit Schwefelwasserstoffgas, so entsprechen die Schwefelverbindungen, welche sich bilden, den zersetzten Verbindungen. Sie sehen braun aus. Die höheren Schwefelungsstufen verhalten sich wie Säuren gegen andere Schwefelmetalle. Geglüht geben sie Schwefel ab, und es bleibt ein dem Schwefelblei ähnliches Schwefeliridium zurück, welches dem Sesquioxydul entspricht.

Die Verwandtschaft des Schwefels zum Iridium kann man gleichfalls benutzen, um dieses darzustellen. Wenn man nämlich die Verbindungen von Osmium und Iridium mit Schwefel und kohlensaurem Kali oder mit Fünffach-Schwefelkalium schmilzt, so ändert sie sich fast ganz in Schwefeliridium und Schwefelosmium um, welche man mit Chlor weiter behandeln kann.

Anwendung.

878. Das Iridium wendet man in der Porcellanmalerei an; es giebt die schönste schwarze Farbe und läfst sich leicht mit andern Farben mengen.

Legirungen des Iridiums.

879. Iridium läfst sich bei einer hohen Temperatur mit andern Metallen zusammenschmelzen. Ist in der Legirung nur wenig Iridium enthalten, so löst es sich zugleich mit den andern Metallen in Königswasser auf.

Platin, Palladium, Iridium und Kohle.

880. Das **Platin**, **Palladium** und **Iridium** verhalten sich auf eine eigenthümliche Weise gegen Kohle. Stellt man einen Platintiegel so über die Spirituslampe, dafs sich Rufs daran absetzt, und verbrennt diesen Rufs nachher, so findet man, dafs auf der Oberfläche des Tiegels aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurückbleibt, welches man wegscheuern kann.

Stellt man ein Stückchen Palladiumblech in eine Spirituslampe, so bekleidet es sich sehr bald mit Rufs. Nimmt man den Rufs ab und verbrennt ihn, so bleibt ein Skelett von Palladium zurück. Das Palladiumblech selbst hat Kohle aufgenommen und bricht, wenn man es zu biegen versucht. Legt man ein Stück poröses Palladium auf den Docht einer brennenden Spirituslampe, so umkleidet es sich bald mit Kohle, und es bilden sich Auswüchse, welche gröfser sind als das Palladiumstück; selbst die äufseren Enden der Auswüchse hinterlassen Palladium beim Verbrennen der Kohle.

Hängt man ein Stück Iridium in die Spiritusflamme, so dafs es von allen Seiten davon umgeben ist, so bilden sich auf seiner Oberfläche schwarze, blumenkohlartige Massen, welche, wenn man sie aus der Flamme

nimmt, verbrennen, und die man daher, damit sie in der Luft nicht verbrennen, sogleich in Wasser werfen mufs. Angezündet verbrennen sie beim Zutritt der Luft und hinterlassen 80,17 p. C. Iridium. Bekanntlich setzt die Alkoholflamme an kalte Körper keinen Rufs ab. Besonders wichtig ist aber diese Erscheinung für die Lehre von der Cementation. Eisen zeigt dieselbe Erscheinung, aber in noch geringerem Grade als das Platin.

32. Osmium.

Darstellung des Osmiums

881. Bei der Zerlegung des Osmium-Iridium's erhält man die Osmiumsäure theils mit Ammoniak verbunden, theils spült man die Gefäfse, worin sich Osmiumsäure angesetzt hat, mit Ammoniak aus. Die hellgelb gefärbte Flüssigkeit digerirt man in einem lose verkorkten Kolben, bei einer Temperatur zwischen 40° bis 60°, bis sie schwarzbraun aussieht und zuletzt undurchsichtig wird; dann giefst man die Flüssigkeit in eine Schale und verjagt das Ammoniak durch Erhitzen. Das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak, welches sich ausgesondert hat, trennt man durch Filtration; das Ammoniak reducirt nämlich die Osmiumsäure zu Sesquioxydul, indem Stickstoffgas entweicht. Zu der durchgegangenen Flüssigkeit setzt man, da, wenn sie Chlorwasserstoff-Ammoniak enthält, noch Osmium aufgelöst darin zurückbleibt, kaustisches Kali hinzu, um das Ammoniaksalz zu zerlegen, und erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben worden ist, wodurch das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak sich vollständig ausscheidet.

Diese Verbindung löst man in concentrirter Salzsäure auf, setzt zur Auflösung Salmiak hinzu, verdampft zur Trockne, und glüht die erhaltene Masse in einer Retorte so lange, als sich noch Chlorwasserstoff entwickelt. Der Sauerstoff des Sesquioxyduls verbindet sich dabei mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, und das Osmium bleibt als eine bläulichgraue, metallglänzende, poröse Masse zurück.

Als eine zusammenhängende Masse kann man das Osmium auch erhalten, wenn man Osmiumsäure und Wasserstoffgas durch ein Rohr, welches man an einer Stelle stark bis zum Glühen erhitzt, leitet. An dieser Stelle setzt sich das Osmium, welches durch das Wasserstoffgas aus der Osmiumsäure reducirt wird, ab.

Hat man bei der früher erwähnten Behandlung des Osmium-Iridiums mit Salpeter oder chlorsaurem Kali die Osmiumsäure abdestillirt und mit Wasser den Rückstand ausgezogen, und gieſst Königswasser auf den Rückstand, so erhält man eine Auflösung von Osmium- und Iridiumchlorid, welche mit Salmiak gefällt wird. Rührt man den ausgewaschenen Niederschlag mit Wasser an und leitet schweflichte Säure hinein, so ändert sich das Iridiumchlorid in Sesquichlorür um, welches mit Salmiak eine leicht lösliche Verbinnung bildet und sich von der unveränderten Osmiumverbindung leicht trennen läſst. Erhitzt man die unlösliche Osmiumverbindung in einem Strom von Wasserstoff, so bleibt das Osmium metallisch zurück.

Physikalische,

882. Das Osmium hat eine bläulichweiſse Farbe. In dünnen Blättchen ist es biegsam. Es läſst sich leicht pulverisiren; sein spec. Gewicht ist 10, im geschmolzenen Zustande aber wahrscheinlich höher (s. u. §.894.). Man hat es bisher noch nicht geschmolzen. Es ist nicht flüchtig.

chemische Eigenschaften desselben in compactem,

Osmium beim Zutritt der Luft erhitzt, oxydirt sich darin zur flüchtigen Osmiumsäure; hört man auf zu erhitzen, so brennt es nicht fort. Erhitzt man Osmium oder eine Osmiumlegirung in einer Spiritusflamme, indem man es auf die Kante eines Platinbleches legt, so wird die Flamme leuchtend, indem die sich bildende Osmiumsäure in der Flamme sich wieder reducirt und Osmium sich ausscheidet; dadurch kann man Osmium leicht entdecken.

in porösem Zustande.

Poröses Osmium, so wie man es erhält, wenn man Osmiumsäure durch Quecksilber reducirt und das Gefällte schwach rothglüht, brennt angezündet fort, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In diesem Zustande

oxydirt es sich, mit Salpetersäure oder Königswasser versetzt, zu Osmiumsäure, und destillirt, wenn man die Oxydation in einer Retorte vorgenommen hat, in die Vorlage über. Stark geglüht wirkt es nicht mehr auf die Säuren. In Chlorgas dagegen erhitzt, verbindet es sich damit in zwei Verhältnissen.

Oxydationsstufen des Osmiums.

Fünf Verbindungen des Osmiums mit dem Sauerstoff sind bekannt, in welchen, bei gleicher Menge des Metalles, sich die Sauerstoffmengen wie 1, $1\frac{1}{2}$, 2, 3 und 4 verhalten, und drei Chlorstufen, welche den drei ersten Oxydationsstufen entsprechen, sind dargestellt und untersucht worden.

Osmiumoxydul, $\dot{Os}$,

883. Das Osmiumoxydul scheidet sich, mit Kali und Wasser verbunden, aus der Auflösung des Kalium-Osmiumchlorürs aus, wenn man es mit kaustischem Kali versetzt und eine Zeit lang damit stehen läfst. Diese Verbindung ist ein dunkelgrünes Pulver, welches, erhitzt, Wasser abgiebt, aber keinen Sauerstoff; es verbindet sich mit Säuren. Das schwefelsaure und salpetersaure Salz, welche man durch Auflösen des Oxyduls in der Säure erhält, sind mit dunkelgrüner Farbe in Wasser löslich. Keine dieser Verbindungen hat man krystallisirt erhalten können.

schwefelsaures, salpetersaures.

Sesquioxydul.

884. Das Sesquioxydul, $\overset{\cdots}{\overline{Os}}$, erhält man, mit Ammoniak und Wasser verbunden, wenn man, wie schon angeführt worden ist, eine Auflösung von osmiumsaurem Ammoniak erwärmt. Es ist in Ammoniak und kohlensauren Alkalien löslich. Erhitzt zerlegt sich die Verbindung, indem Wasser und Stickstoff sich entwickeln und Osmium metallisch zurückbleibt. Diese Verbindung vereinigt sich mit Säuren zu Doppelsalzen, von denen man bisher keins hat krystallisirt erhalten können.

Osmiumoxyd $\ddot{Os}$.

885. Osmiumoxyd. Setzt man zu einer Auflösung von Kaliumosmiumchlorid kohlensaures Natron hinzu, so scheidet sich beim Erhitzen sogleich Osmiumoxyd-Natron aus, aus welchem man das Natron durch verdünnte Salzsäure ausziehen kann. Es ist ein dunkelbraunes, fast

schwarzes Pulver, welches beim Abschluſs der Luft bis zur Rothglühhitze erhitzt werden kann, ohne sich zu zersetzen. In Säuren ist es unlöslich. Das Osmiumoxydhydrat, $\ddot{O}s + \dot{H}$, welches sich durch Zerlegung der osmichten Säuren bildet, löst sich in Säuren mit brauner Farbe auf; diese Auflösungen werden durch Salmiak roth gefällt.

Schwefelsaures.

Mit Schwefelsäure erhält man das Osmiumoxyd verbunden, wenn man Schwefelosmium in kalter Salpetersäure auflöst. Die wässerige Auflösung dieser Verbindung ist gelb.

Osmichte Säure, $\ddot{O}s$.

886. Osmichte Säure. Versetzt man eine Auflösung von osmiumsaurem Kali mit einigen Tropfen Alkohol, so erhitzt sich die Flüssigkeit, Aldehyd entwickelt sich, sie wird roth und osmichtsaures Kali scheidet sich als krystallinisches Pulver aus. Durch Zusatz von salpetrichtsaurem Kali zu osmiumsaurem Kali kann man ebenfalls osmichtsaures Kali erhalten, und zwar, wenn man die Einwirkung recht langsam Statt finden läſst, in

Osmichtsaures Kali.

groſsen bestimmbaren Krystallen, $\dot{K}\ddot{O}s + 2\dot{H}$. Es ist rosenroth, wenig löslich in kaltem, viel leichter in heiſsem Wasser, wovon es sogleich zersetzt wird. Auch die kalte wässerige Auflösung trübt sich sehr bald, indem Osmiumoxydhydrat sich ausscheidet und osmiumsaures Kali gelöst bleibt. In trockner Luft bleibt es unverändert, in feuchter zersetzt es sich schnell, in Alkohol und Aether ist es unlöslich. In Wasserstoff erhitzt, ändert es sich in metallisches Osmium und Kalihydrat um, in Stickstoff giebt es sein Krystallwasser ab, ohne sich weiter zu zerlegen. Durch schwache Säuren, selbst durch Kohlensäure wird die osmichte Säure ausgeschieden, die sich sogleich in Osmiumoxydhydrat und Osmiumsäure zerlegt. Setzt man Salmiak zu einer Lösung von osmichtsaurem Kali, so erhält man einen gelben krystallinischen Niederschlag, $\ddot{O}s\,NH^2 + NH^3\,HCl$, welcher in Alkohol und Ammoniaksalz unlöslich ist, sich in reinem

Wasser löst, in kochendem sich schnell zerlegt. Mit Kali entwickelt er Ammoniak und osmichtsaures Kali bildet sich.

Osmichtsaures Natron stellt man dar wie das osmichtsaure Kali; es krystallisirt weniger leicht. Die Verbindungen der osmichten Säure mit den Erden und andern Metalloxyden sind unlöslich in Wasser und zerlegen sich sehr leicht.

Osmiumsäure, Ös.

887. Osmiumsäure erhält man bei der Zerlegung des Osmiumiridiums, wie schon angeführt worden ist, oder wenn man in ein Glasrohr mit zwei Kugeln Sauerstoff leitet, und die erste Kugel, in die man Osmium hineingelegt hat, erhitzt, die zweite Kugel dagegen sehr kalt hält, um die Säure zu condensiren. Die etwa entweichende Osmiumsäure kann man in Ammoniak auffangen, und das Rohr an den beiden Seiten der Kugel, worin die Osmiumsäure sich verdichtet hat, zuschmelzen.

Eigenschaften.

Bei der gewöhnlichen Temperatur ist die Osmiumsäure fest, bei der Wärme der Hand wird sie weich, stärker erhitzt, schmilzt sie, und wiederum erkaltet, erstarrt sie zu einer krystallinischen Masse. Noch vor dem Kochpunkte des Wassers nimmt sie gasförmigen Zustand an. In allen drei Zuständen ist sie farblos und durchsichtig. Wegen ihrer grofsen Flüchtigkeit sublimirt sie sich leicht in den Gefäfsen, in welchen sie aufbewahrt wird. Man kann sie auf diese Weise leicht in schönen Krystallen erhalten. Sie wirkt im luftförmigen Zustande auf die Respirations- und Geruchsorgane und auf die Augen so stark ein, dafs sie zu den gefährlichsten Substanzen gehört. Sie riecht ungefähr wie Chlorschwefel. In Wasser löst sie sich langsam, aber in grofser Menge auf. Die wässerige Auflösung schmeckt scharf und brennend, aber nicht sauer. Sie röthet das Lackmuspapier nicht. Sie löst sich in Alkohol und Aether auf, wird aber davon nach einiger Zeit zu Oxyd reducirt. Ebenso wird ihre wässerige Auflösung leicht von animalischen Substanzen

zerlegt. Quecksilber und die Metalle, welche gröfsere Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, als Quecksilber, fällen Osmium aus der Auflösung der Osmiumsäure, und zwar, wenn man die Auflösung mit einer andern Säure versetzt, reines Osmium, sonst bildet sich zugleich ein osmiumsaures Salz.

Verbindungen derselben mit Basen.

Die Osmiumsäure hat so schwache Verwandtschaft zu den Basen, dafs sie die Kohlensäure nicht austreibt und aus ihren Verbindungen durch eine erhöhte Temperatur ausgetrieben wird; eine Ausnahme machen aber die Kali und Natronverbindungen, aus denen jedoch durch blofses Wasser schon ein Theil der Säure abgeschieden wird, so dafs, damit die Osmiumsäure gebunden bleibt, ein Ueberschufs von Basis vorhanden sein mufs. Die Auflösungen der Salze sehen gelb aus, die Säure selbst orange.

Löst man Osmiumsäure in einer concentrirten, mit Ammoniak versetzten Kalilauge, so scheidet sich ein gelbes, krystallinisches Pulver aus. Die in diesem Pulver enthaltene Säure kann man isolirt darstellen. Sie verbindet sich mit Ammoniak und Silberoxyd zu krystallisirbaren Salzen; ihre Zusammensetzung scheint höchst merkwürdig zu sein. Eine nähere Untersuchung derselben wird bald erscheinen.

Blaues Osmiumoxyd.

888. Leitet man zu osmichtsaurem Kali oder zu Osmiumsäure schweflichte Säure, so wird die Auflösung zuletzt tief blau. Die Zusammensetzung der Oxydationsstufe, welche in der Auflösung enthalten ist, hat bis jetzt noch nicht ermittelt werden können.

Osmiumchlorür, Os Cl.

889. Osmiumchlorür. Leitet man Chlor über Osmium, welches man in ein weites Rohr legt, so bildet sich in der Nähe des Osmiums eine dunkelgrüne, krystallinische Verbindung, Osmiumchlorür; weiter in der Röhre setzt sich eine dunkelrothe, nicht krystallinische Verbindung ab, welche wahrscheinlich Osmiumchlorid ist. Osmiumchlorür löst sich in wenig Wasser zu einer grüngefärbten Flüssigkeit auf; setzt man aber viel Wasser

hinzu, so wird die Auflösung farblos. Sie enthält Osmiumsäure und Chlorwasserstoff, und Osmium hat sich ausgeschieden; ebenso zerlegt sich das Osmiumchlorid mit Wasser.

Verbindungen anderer Chlormetalle mit Osmiumchlorür erhält man, wenn man die Verbindungen derselben mit höheren Chlorstufen des Osmiums in Alkohol auflöst und den Alkohol überdestillirt, mit welchem sich ein Theil des Chlors verbindet. Keine dieser Verbindungen hat man bisher in Krystallen dargestellt.

Sesquichlorür.

890. Das Sesquichlorür hat man noch nicht isolirt dargestellt. Man erhält es mit Salmiak verbunden, wenn man das Osmiumsesquioxydul-Ammoniak in Salzsäure auflöst. Man kann diese Verbindung nicht krystallisirt erhalten; sie hat eine tief dunkelbraune Farbe.

Kalium-Osmiumchlorid.

891. Kalium-Osmiumchlorid erhält man, wenn man gleiche Theile Osmium und Chlorkalium in ein Glasrohr schüttet, und, indem man es erhitzt, so lange Chlor hineinleitet, als noch etwas davon absorbirt wird. Die Verbindung löst man in heißem Wasser auf; beim Erkalten der Auflösung erhält man sie in rothen Krystallen, welche Octaëder sind, $K\,Cl + Os\,Cl^2$. Sie ist sehr wenig in Wasser, und gar nicht in Alkohol löslich. Aus der wässerigen Auflösung kann man sie in größeren Krystallen, am besten durch langsame Verdunstung, erhalten. Bei der Rothglühhitze zersetzt sie sich, indem Chlor weggeht und Osmium zurückbleibt. Löst man mit dieser Verbindung zugleich Kalium-Iridiumchlorid in Wasser auf, so erhält man Krystalle, welche beide Verbindungen enthalten.

Sesquichlorid?

Ob die Verbindung, welche sich bildet, wenn man osmiumsaures Ammoniak mit Salpetersäure und Quecksilber versetzt und stehen läfst, bis der Geruch nach Osmiumsäure verschwunden ist, Sesquichlorid oder eine Modification von Sesquichlorür enthält, ist noch nicht ermittelt. Man kann sie zur Trockne abdampfen und in Alkohol oder Wasser auflösen; die Auflösung ist intensiv roth gefärbt.

Schwefel und Osmium.

892. Ueber Osmium kann man Schwefel abdestilliren, ohne dafs es sich damit verbindet; im Schwefelgas jedoch erhitzt, verbindet es sich damit unter Feuererscheinung. Leitet man in die Sauerstoff- oder Chlorverbindungen des Osmiums Schwefelwasserstoffgas hinein, so fallen diesen Verbindungen entsprechende Schwefelverbindungen, welche gelbbraun aussehen, nieder. Die Osmiumsäure mufs man mit einer Säure versetzen. Erhitzt man das trockne schwarze Schwefelosmium, welches man durch Fällung der Osmiumsäure erhalten hat, so entweicht ein Theil des Schwefels, und unter Feuererscheinung bildet sich eine niedrigere Schwefelungsstufe von grauer Farbe und Metallglanz.

Phosphorosmium.

893. Phosphorosmium. Osmium im Phosphorgas erhitzt, verbindet sich damit unter Feuererscheinung zu einer weifsen metallischen Masse, welche beim Zutritt der Luft sich entzündet und zu phosphorsaurem Osmiumoxydul verbrennt, ohne dafs sich Osmiumsäure bildet.

Legirungen des Osmiums.

894. Das Osmium kann man durch Zusammenschmelzen mit andern Metallen verbinden. Die interessantesten Verbindungen sind die mit dem Iridium, wovon drei untersucht sind.

Osmium und Iridium.

Die gewöhnliche Verbindung, welche besonders am Ural vorkommt, besteht aus Blättchen, von denen die gröfsten 1 bis 2 Linien Durchmesser haben; sie ritzen das Glas; ihr spec. Gewicht beträgt 19,25. Sie enthält 1 Atom Iridium und 1 Atom Osmium, und aufserdem etwas Osmium-Rhodium beigemengt; sie kommt auch in Körnern sowohl am Ural als in Brasilien vor. Eine andere Art kommt am Ural in derselben Krystallform vor; ihr spec. Gewicht beträgt aber 21,118. Von den Krystallen enthalten einige auf 1 Atom Iridium 4 Atome Osmium. Da mit dem Osmiumgehalt das spec. Gewicht steigt, und da das der letzteren Verbindung fast so hoch ist, als das des Platins, so kann man daraus auf ein sehr hohes spec. Gewicht des geschmolzenen Osmiums schliefsen.

Vorkommen und Darstellung des Platins.

895. Das Platinerz kommt in den jüngeren Bildungen der Erdoberfläche, wie das Gold, und mit demselben im aufgeschwemmten Lande vor, welches durch Zerstörung des älteren Gebirges entstanden ist; im anstehenden Gebirge hat man es noch nicht gefunden. Chromeisenstein, welcher auf einigen Platinkörnern des Urals sitzt, Chromeisensteinstücke, in denen Platinkörner enthalten sind, so wie die andern Substanzen, womit das Platinerz am Ural gemengt ist, führen darauf, dafs das Platinerz ein Gemengtheil des Serpentins ist, welcher in der Nähe vorkommt und Chromeisenstein enthält. Der Sand, worin das Platinerz vorkommt, liegt in geringer Tiefe unter der Dammerde; er enthält $\frac{1}{4000}$ bis $\frac{3}{4000}$ rohes Platin. Gewöhnlich kommt es darin in feinen Körnern vor; doch hat man auch Stücke von mehr als 20 Pfund an Gewicht gefunden. Die gröfste Quantität wird bei Nischne-Tagilsk gewonnen, an 24 Centner jährlich.

Vorkommen des Platins, Palladiums u. s. w.

Dieses letztere besteht aus magnetischen und unmagnetischen Körnern. Die unmagnetischen enthalten:

Platin	78,94
Iridium	4,97
Rhodium	0,86
Palladium	0,28
Eisen	11,04
Kupfer	0,70
Osmium-Iridium	1,96.

Die magnetischen enthalten mehr Kupfer, dafür etwas weniger Platin. Das Platinerz von Goroblagodat am östlichen Ural enthält kein Iridium. Das columbische enthält sowohl Osmium als Iridium.

Das Osmium-Iridium kommt hauptsächlich im Goldsand an der Ostseite des uralschen Bergrückens an verschiedenen Orten in einer Erstreckung von 70 Meilen vor. Die Hauptfundorte des Platinerzes sind Brasilien, Columbien, Hayti und der Ural.

Darstellung des Platins

896. Zur Auflösung des Platinerzes wendet man die concentrirteste Salzsäure an, welche man mit einem

im Grofsen. Auflösung desselben in Königswasser.

gleichen Maafs Wasser verdünnt und mit gewöhnlichem Scheidewasser versetzt; 100 Th. Platin werden aufgelöst, wenn man so viel Salpetersäure nimmt, dafs sie 40 Th. Marmor, und so viel Salzsäure, dafs sie 150 Th. Marmor auflöst; zweckmäfsig ist es aber, noch 20 Th. Erz mehr anzuwenden. Mit dieser Säure läfst man das Erz 3 bis 4 Tage digeriren, giefst alsdann die Flüssigkeit ab, und läfst sie so lange stehen, bis alles suspendirte Platinerz sich vollständig abgesetzt hat. Zu der abgegossenen klaren Flüssigkeit setzt man 41 Th. Salmiak hinzu, welche man in 200 Th. Wasser aufgelöst hat. Man erhält 165 Th. Platinsalmiak, welche beim Glühen 66 Th. Platin geben. Die Mutterlauge, worin noch ungefähr 11 Th. Platin enthalten sind, fällt man mit einer blanken Eisenstange. Das Gefällte löst man wiederum in verdünntem Königswasser auf, versetzt 32 Maafstheile der Auflösung mit 1 Maafstheil concentrirter Salzsäure, um die Fällung von Palladium zu verhindern, und setzt Salmiak hinzu. Den erhaltenen Platinsalmiak wäscht man sehr sorgfältig, drückt ihn stark aus und glüht ihn, bis er vollständig zersetzt ist, in einem Graphittiegel (Wollastonsche Methode).

In der St. Petersburger Münze wendet man Königswasser, welches aus 3 Th. Salzsäure von 1,18 spec. Gewicht und 1 Th. Salpetersäure von 1,34 spec. Gewicht besteht, an, und zwar auf 1 Th. Platinerz 10 bis 15 Th.; bei gröberen Körnern nämlich mufs man mehr als bei kleineren anwenden.

Die Auflösung geschieht in grofsen Porcellanschalen, welche in ein Sandbad gestellt werden. Die sich entwickelnden Gasarten werden in einen Schornstein geleitet. Die Auflösung ist in 8 bis 10 Stunden vollendet. Die abgegossene Auflösung läfst man sich klären, und zu der klaren Flüssigkeit setzt man Salmiak hinzu. Der Platinsalmiak wird sorgfältig abgewaschen und in Platinschalen bis zur erfolgenden Zersetzung geglüht. Der grofse Ueberschufs von Salzsäure verhindert, dafs fremde

Metalle, besonders Iridium, als Chlorverbindungen mit niederfallen. Das Waschwasser, welches Iridium enthält, dampft man bis auf $\frac{1}{12}$ ein. Beim Erkalten erhält man Iridiumplatinsalmiak, woraus man Iridium gewinnt. Die übrigen Waschwasser dampft man ab und glüht den erhaltenen Platinsalmiak. Der Platinschwamm, den man daraus erhält, mufs wiederum in Königswasser aufgelöst und wieder gefällt werden.

Eine sehr einfache Methode besteht darin, dafs man Platinerz mit concentrirter Salzsäure übergiefst, die Retorte in ein Wasserbad hineinstellt und von Zeit zu Zeit, sobald man ein Stofsen bemerkt, Salpetersäure zugiefst. Die abgegossene klare Flüssigkeit schüttet man in Wasser, nimmt die überschüssige Säure mit Kalk weg, fällt das Palladium durch Cyanquecksilber und versetzt die Lösung im Dunkeln so lange mit Kalkbrei, bis sie alkalisch reagirt, wodurch Eisenoxyd, Rhodiumoxyd, Iridium als Sesquioxydul (indem Iridiumchlorid zuerst in Iridiumsesquichlorür und dann in Iridiumsesquioxydul umgeändert wird) gefällt werden; nur Platin nicht. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert und so lange mit Salmiak versetzt, als noch eine Fällung Statt findet. Den gut ausgewaschenen Platinsalmiak behandelt man wie gewöhnlich.

Die Reinigung.

897. Das poröse schwammige Platin kann man in einer zusammenhängenden Masse erhalten, wenn man es stark zusammenprefst und dann stark erhitzt, wodurch die einzelnen Theile zusammensintern. Jede fremde Beimengung wird das Zusammenbacken an der Stelle, wo sie sich befindet, verhindern, und bei der weitern Verarbeitung des Platins wir des an derselben schadhaft werden. Um die fremden Bestandtheile wegzuschaffen, zerreibt man es zwischen den Händen so fein als möglich. Was von dem Pulver nicht durch ein Leinwandssieb geht, wird in einem hölzernen Mörser mit hölzerner Keule, indem man es zuletzt mit Wasser versetzt, sehr fein gerieben. Würde man einen härteren Mörser anwenden, so dafs das Pulver hin und wieder einen metallischen

Strich erhielte, so würde es an solchen Stellen nicht mehr zusammenhaften. Das feine Pulver wird zu wiederholten Malen mit Wasser umgerührt, welches man abgiefst. Das Wasser nimmt fremde Unreinigkeiten fort, die es entweder auflöst oder, da sie leichter als Platin sind, beim Umrühren und Abgiefsen suspendirt erhält. Zum Pressen wendet man einen hohlen Cylinder an, dessen Wände sehr stark sein müssen; je nach der Gröfse verschieden. Man giebt ihm z. B. eine Höhe von $6\frac{3}{4}$ Zoll, oben 1,12 Zoll und unten 1,23 Zoll im Durchmesser. Inwendig beschmiert man ihn mit Speck. Das untere Ende verschliefst man mit einem Stahlstöpsel, den man rund herum mit Fliefspapier umwickelt, stellt diesen Apparat in Wasser, und trägt den Platinbrei in den Cylinder ein, wodurch man jede Luftblase vermeidet. Der Apparat wird darauf aus dem Wasser genommen, auf das Platin zuerst eine Scheibe Papier gelegt, welche in den hohlen Cylinder hineinpafst, darauf eine Scheibe von wollenem Zeug, und dann wird mit einer hölzernen Keule das Wasser so viel als möglich ausgedrückt. Nachher legt man eine Kupferplatte darauf, und prefst diese entweder mit einer Kniepresse oder mit einer andern starken Presse, am besten unter dem Münzprägewerk, so stark als möglich zusammen, indem man dieses auf einen stählernen Cylinder, welcher in den hohlen Cylinder hineinpafst, wirken läfst.

das Pressen des Platinschwamms.

Man nimmt darauf den Kuchen heraus und erhitzt ihn zwischen glühenden Kohlen, um alles anhängende Wasser zu verjagen, das Fett zu verbrennen und ihm mehr Zusammenhang zu geben. Dann wird derselbe in einem Gebläseofen oder in einem Windofen bis zu einer Temperatur erhitzt, welche höher ist als die, welcher später das Platin ausgesetzt wird. Dadurch verhindert man, dafs beim Gebrauche des Platins sich Blasen bilden, welches man sehr häufig bei den käuflichen Tiegeln bemerkt. Man legt ihn nämlich auf einen Tiegeluntersatz, welchen man vorher mit Sand bestreut hat, und über diesen Tiegeluntersatz stellt man umgekehrt einen hes-

Das

sischen Tiegel. Den noch glühenden Kuchen legt man sogleich auf einen Ambofs und giebt ihm einen Schlag mit einem sehr schweren Hammer. Haben sich fremde Substanzen während des Erhitzens an den Kuchen angesetzt, so bestreut man ihn mit Borax und Weinsteinsalz, wodurch jene aufgelöst werden, wenn man den Kuchen bis zum Rothglühen erhitzt; die geschmolzene anhängende Masse kann man mit verdünnter Schwefelsäure leicht wegnehmen. Die zusammenhängende Platinmasse kann nun leicht wie andere Metalle zu Blechen, Draht, Tiegeln und andern Gegenständen verarbeitet werden.

Zusammenschweifsen desselben.

Für chemische Operationen ist das Platin deshalb so wichtig geworden, weil es bei der stärksten Hitze der Gebläseöfen nicht schmilzt, und man selbst Schwefelsäure und Salpetersäure, ohne dafs es eine Veränderung erleidet, darin kochen kann.

Vorsichtsmaafsregeln beim Gebrauch der Platingefäfse.

898. In Platingefäfsen darf man keine Substanzen, welche Chlor geben können, behandeln, keine Verbindungen, aus welchen sich Phosphor oder Metalle reduciren können, glühen, keine Schwefelalkalien, keine Metalle, welche sich mit Platin verbinden, keinen Salpeter und kein Kali, wodurch Platinoxydul gebildet werden würde, schmelzen; auch darf man darin nicht solche Metalloxyde bis zum Weifsglühen erhitzen, welche höhere Oxydationsstufen bilden, z. B. Bleioxyd, indem sie an das Platin Metall abgeben. Ferner mufs man sich hüten, dafs die reducirende Flamme der Spirituslampe nicht in den Platintiegel hineinschlägt, wenn man darin reducirbare Metalloxyde erhitzt. Aufserdem darf man den Platintiegel nicht unmittelbar zwischen Kohlen erhitzen, weil durch die Asche der Kohle sich Kieselplatin bildet. Man stellt ihn am zweckmäfsigsten in einen hessischen Tiegel, worin so viel gebrannte Magnesia hineingeschüttet ist, dafs er nicht unmittelbar in Berührung mit dem Tiegel kommt.

Ein Pfund rohes Erz kostet ungefähr 50 Thaler,

43 *

eine Unze verarbeitetes Platin 8 Thaler. Es ist also ungefähr etwas mehr als 4mal so theuer als Silber.

Bestimmung des Atomgewichts des Platins, Palladiums u. s. w.

899. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium und Osmium zeigen in ihrem chemischen Verhalten und in den Eigenschaften ihrer Verbindungen eine so grofse Uebereinstimmung, dafs sie in eine Gruppe zusammen zu stellen sind, wie Nickel und Kobalt. Die Sauerstoffverbindungen sind bei diesen Körpern die weniger ausgezeichneten, wenn man die Osmiumsäure ausnimmt; die Chlorverbindungen dagegen sind von besonderem Interesse, und ganz besonders die Verbindungen derselben mit andern Chlormetallen. Von vier dieser Substanzen, von Platin, Palladium, Iridium und Osmium, kann man aus den Chloridverbindungen beweisen, dafs sie isomorphe Verbindungen bilden. Für das Rhodium fehlt diese Bestimmung noch. Die Anzahl von Oxydationsstufen und Chlorverbindungen ist bei den einzelnen Metallen verschieden, so dafs bei einigen Stufen vorkommen, die bei andern fehlen. Aus den Verhältnissen des Sauerstoffs und des Chlors bei derselben Menge Metall, aus den Eigenschaften der Verbindungen und der Krystallform kann man auf folgendes atomistisches Verhältnifs schliefsen:

Oxydul u. s. w.	$\dot{\mathrm{Pt}},\mathrm{Pt}\overline{\mathrm{Cl}}$;	$\dot{\mathrm{Pd}},\mathrm{Pd}\overline{\mathrm{Cl}}$;	$\dot{\mathrm{R}},\mathrm{R}\overline{\mathrm{Cl}}$;	$\dot{\mathrm{Ru}},\mathrm{Ru}\overline{\mathrm{Cl}}$;		$\dot{\mathrm{Os}},\mathrm{Os}\overline{\mathrm{Cl}}$.
Sesquioxydul u. s. w.			$\ddot{\overline{\mathrm{R}}},\overline{\mathrm{R}}\overline{\mathrm{Cl}}^3$;	$\ddot{\overline{\mathrm{Ru}}},\overline{\mathrm{Ru}}\overline{\mathrm{Cl}}^3$;	$\ddot{\overline{\mathrm{Jr}}},\overline{\mathrm{Jr}}\overline{\mathrm{Cl}}^3$;	$\ddot{\overline{\mathrm{Os}}},\overline{\mathrm{Os}}\overline{\mathrm{Cl}}^3$.
Oxyd u. s. w.	$\ddot{\mathrm{Pt}},\mathrm{Pt}\overline{\mathrm{Cl}}^2$;	$\ddot{\mathrm{Pd}},\mathrm{Pd}\overline{\mathrm{Cl}}^2$;		$\ddot{\mathrm{Ru}}$;	$\ddot{\mathrm{Jr}},\mathrm{Jr}\overline{\mathrm{Cl}}^2$;	$\ddot{\mathrm{Os}},\mathrm{Os}\overline{\mathrm{Cl}}^2$.
Säuren.				$\dddot{\mathrm{Ru}}$;	$\dddot{\mathrm{Jr}}$;	$\dddot{\mathrm{Os}}$.
Säuren.						$\ddddot{\mathrm{Os}}$.

Die Zusammensetzung der Verbindungen dieser Metalle ist aus der der Chlorverbindungen berechnet, und diese wurde ermittelt, indem man eine gewogene Quantität von dem krystallisirten und entwässerten Kaliummetallchlorid mit Wasserstoff bei einer erhöhten Temperatur zerlegte und aus dem Verlust das Chlor, durch Ausziehen des Rückstandes mit Wasser das damit verbundene Metall, und durch Abdampfen der wässerigen

Flüssigkeit das Chlorkalium bestimmte. Beim Rhodium wurde auch das Natrium Rhodiumchlorid untersucht. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich folgende Atomgewichte:

Platin	1232,08
Palladium	665,47
Rhodium	651,96
Iridium	1232,08
Osmium	1242,62.

Iridium bietet demnach dieselbe merkwürdige Eigenschaft dar, wie Nickel und Kobalt, dafs es nämlich mit dem Platin dasselbe Atomgewicht hat. Dieselbe Uebereinstimmung findet auch zwischen den Atomgewichten des Rhodiums und Rutheniums Statt. Ob die Oxydule dieser Metalle in der That aus einem Atom Metall mit einem Atom Sauerstoff bestehen, und nicht aus zwei Atomen Metall mit einem Atom Sauerstoff, läfst sich nicht bestimmt ermitteln, da man die Verbindungen dieser Metalle mit denen anderer Metalle nicht vergleichen kann, weder was die Eigenschaften, noch auch was die Krystallform anbetrifft. Bei einer Annahme von zwei Atomen Metall im Oxydul würde man aber gezwungen sein, im Sesquioxydul drei Atome Metall mit vier Atomen Sauerstoff anzunehmen, wofür man keine weitere Analogie hat.

33. Quecksilber.

Darstellung von reinem Quecksilber.

900. Quecksilber kann man ziemlich rein erhalten, wenn man es mit Eisen destillirt. Man füllt eine Retorte mit Eisendrehspähnen, und dann bis zu einem Drittel mit Quecksilber, wovon man nicht mehr als 1 Pfund nimmt. Das Eisen verbindet sich bei der Destillation theils mit verschiedenen fremden Beimengungen, z. B. mit Schwefel, und verhindert aufserdem, da es ein Haufwerk über dem Quecksilber bildet, dafs Tropfen in die Vorlage geschleudert werden; gröfsere Mengen Quecksilbers kann man nicht gut, wegen des heftigen Stofsens, der Destillation

unterwerfen. Vollkommen rein erhält man es, wenn man das Quecksilber vermittelst Salpetersäure in einer Retorte oxydirt, zuerst die Säure überdestillirt, und dann das zurückbleibende Quecksilberoxyd so stark erhitzt, bis es sich vollständig zerlegt. Das auf diese Weise dargestellte Quecksilber enthält gewöhnlich etwas Sauerstoff aufgelöst, wovon man es reinigen kann, wenn man es mit Salzsäure kocht. Aufserdem kann man es auch durch Destillation von Zinnober mit Kalkerde oder Eisenfeilspänen bereiten. Von Staub und andern mechanisch beigemengten Substanzen reinigt man es, indem man es durch Leder prefst, und vom Wasser dadurch, dafs man es nahe bis zu seinem Kochpunkt erhitzt.

Physikalische, 901. Das Quecksilber hat einen ausgezeichneten Metallglanz und eine weifse Farbe. Bei — 40° ist es fest, etwas dehnbar und weich. Man erhält es leicht in Krystallen, deren Form das reguläre Octaëder ist. Das feste Quecksilber hat ein spec. Gewicht von 14,4, das flüssige bei 17° von 13,5569. Von 0° bis 100° dehnt es sich um $\frac{1}{55,50}$ aus. Es kocht bei 360°. Das Quecksilbergas ist farblos, sein spec. Gewicht beträgt nach der Beobachtung 6,976 bis 7,03, nach der Berechnung 6,978. Uebergiefst man es mit Wasser und destillirt das Wasser ab, so condensirt sich in der Vorlage viel Quecksilber, welches als Gas mit den Wasserdämpfen übergegangen war. Giefst man auf den Boden einer Flasche Quecksilber, und hängt ein Goldblättchen, welches man an den Kork der Flasche befestigt, hinein, so wird bei 20 bis 25° das Goldblättchen allmählig weifs, bei 0° jedoch nicht mehr; bei 20° verdampft das Quecksilber also noch, bei 0° tritt aber die Grenze der Verdampfbarkeit desselben schon ein. Das Quecksilber bildet auf der Oberfläche vieler Körper, wenn man es fein darauf zertheilt, kleine Kugeln, und verbreitet sich nicht auf der Oberfläche derselben, wie das Wasser auf den Gegenständen, welche es benetzt; nur wenn das Quecksilber durch Staub, Wasser und Zusatz von andern Metallen

stark verunreinigt ist, haftet es an der Oberfläche der Körper.

902. An der Luft verändert sich das Quecksilber nicht; nur bei einer Temperatur nahe seinem Kochpunkte verbindet es sich mit dem Sauerstoff derselben zu Oxyd. Auf kochende Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure wirkt es nicht ein. Mit Salpetersäure oxydirt es sich rasch zu Oxydul, indem Stickstoffoxydgas entweicht.

chemische Eigenschaften desselben.

Das Quecksilber verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Quecksilberoxydul und zu Quecksilberoxyd; beide sind Basen. Den beiden Oxydationsstufen entsprechen Verbindungen von Chlor, Jod, Brom u. s. w. mit Quecksilber. Das Atomgewicht des Quecksilbers ist durch die Analyse des Quecksilberoxyds und Zweifach-Schwefelquecksilbers bestimmt worden; es beträgt 1250. Ein Maafs Quecksilber verbindet sich demnach mit $\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas zu Oxyd, mit $\frac{1}{4}$ Maafs zu Oxydul, mit 1 Maafs Chlor zu Quecksilberchlorid u. s. w. Bei derselben Menge Quecksilber enthält das Oxydul die Hälfte vom Sauerstoff des Quecksilberoxyds; das Oxyd enthält demnach 7,4, und das Oxydul 3,7 p. C. Sauerstoff, und 100 Th. Quecksilber verbinden sich mit 8 Th. Sauerstoff zu Oxyd und mit 4 Th. Sauerstoff zu Oxydul.

903. Quecksilberoxydul. Löst man krystallisirtes salpetersaures Quecksilberoxydul in Wasser auf, wozu man etwas Salpetersäure gesetzt hat, und setzt darauf kaustisches Kali im Ueberschufs hinzu, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus, welches Quecksilberoxydul ist. Es enthält kein Wasser. Es hat ein specifisches Gewicht von 10,69. Beim Tageslicht und bei 100° zersetzt es sich in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd. Wenn man Quecksilber mit Fett und andern Substanzen beim Zutritt der Luft lange zusammenreibt, so bildet es zuletzt ein schwarzes Pulver, welches jedoch blos fein zertheiltes Quecksilber ist, was man leicht mit Salzsäure untersuchen kann; denn Queck-

Quecksilberoxydul, $\dot{H}g$.

silberoxydul giebt mit Salzsäure Quecksilberchlorür, welches man, wenn man es sublimirt, ebenfalls leicht erkennen kann. Dafs in der gewöhnlichen Quecksilbersalbe,

Unguentum hydrargyri cinereum.

Unguentum hydrargyri cinereum, nur fein zertheiltes Quecksilber enthalten ist, kann man leicht zeigen, wenn man das Fett mit Aether auszieht, oder es verseift, und die Seife dann mit Alkohol auszieht; der Rückstand, mit etwas Salzsäure übergossen und sublimirt, giebt nur metallisches Quecksilber. Bereitet man dagegen eine Salbe ganz auf dieselbe Weise, nur dafs man statt Quecksilber Quecksilberoxydul anwendet, so giebt der Rückstand, mit Salzsäure übergossen, Quecksilberchlorür. Im Quecksilberoxydul kann man jede Spur von Oxyd entdecken, wenn man es mit sehr verdünnter Salzsäure übergiefst; das dadurch gebildete Chlorid wird aufgelöst und durch Schwefelwasserstoff schwarz gefällt.

Quecksilberoxyd, $\dot{Hg}$.

904. Quecksilberoxyd. Stellt man einen Kolben mit etwas Quecksilber, welchen man lose verschliefst, in ein Sandbad, worin es mehrere Tage bei einer, seinem Kochpunkt nahen Temperatur erhalten wird, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff der im Kolben enthaltenen

Mercurius praecipitatus ruber per se.

Luft, welche, da das Gefäfs nur lose verschlossen ist, sich leicht erneuern kann. Das so gebildete Quecksilberoxyd erhält man in dunkelrothen Krystallen, seltener als rothes Pulver. Wenn man Quecksilber in einer Retorte mit so viel Salpetersäure übergiefst, als nöthig ist, um es vollständig in ein salpetersaures Quecksilberoxydulsalz umzuändern, darauf die Masse erhitzt, bis sie trocken geworden ist, und dann die Temperatur steigert, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, so bleibt

Hydrargyrum oxydatum rubrum.

das Quecksilberoxyd als krystallinische Masse zurück, indem auf Kosten eines Theils der Salpetersäure sich das Oxydul zu Oxyd oxydirt, welches sich aus der schmelzenden Masse krystallinisch aussondert. Auf 1 Pf. Quecksilber nimmt man $1\frac{1}{2}$ Pfund Salpetersäure, erhitzt es, am zweckmäfsigsten in einer Retorte, so lange, bis das Quecksilber gelöst ist, und steigert die Tempe-

ratur nachher so hoch, bis keine salpetrichtsauren Dämpfe sich mehr entwickeln.

Als rothes, nicht krystallinisches Pulver erhält man es, wenn man das trockene salpetersaure Salz ungefähr mit etwas mehr als halb so viel Quecksilber, wie darin enthalten ist, innig mengt, und dann in einer Retorte erhitzt, bis die Entwickelung von Dämpfen aufhört. Das Oxyd bildet, da es sich nicht aus einem schmelzenden Salze aussondert, eine nicht krystallinische, zusammengebackene Masse. Setzt man zu einem Quecksilberoxydsalz oder zu Quecksilberchlorid überschüssiges Kali hinzu, so fällt ein dichtes, gelbes Pulver nieder, welches kein Wasser enthält. Das rothe Oxyd wird, wenn man es sehr fein mit Wasser reibt, heller von Farbe, bis es zuletzt fast die gelbe Farbe des Niederschlags annimmt. Den gelben Niederschlag kann man erhitzen, bis er anfängt, sich zu zersetzen; er zeigt dieselbe Farbenveränderung, wie das gewöhnliche Quecksilberoxyd; beim Erkalten nimmt er seine frühere gelbe Farbe wieder an. In chemischer Hinsicht verhält sich auch das auf nassem und trockenem Wege bereitete Quecksilberoxyd ganz gleich, nur mit dem Unterschiede, dafs die Verbindungen mit letzterem nicht so rasch vor sich gehen, weil es sich im krystallisirten Zustande befindet. Erhitzt, wird die rothe Farbe des Quecksilberoxyds dunkler und zuletzt so dunkel, dafs sie schwarz erscheint, und bei einer Temperatur, die höher als der Kochpunkt des Quecksilbers ist, zerlegt es sich in Sauerstoff und Quecksilber. Längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich, indem es reducirt wird. Das Quecksilberoxyd hat ein specifisches Gewicht von 11,3; es ist etwas, wenn auch nur höchst unbedeutend, in Wasser löslich. Verfälschungen des Quecksilberoxyds mit Mennige oder Ziegelmehl kann man leicht entdecken, indem man es erhitzt, wobei Ziegelmehl oder Bleioxyd zurückbleibt.

Quecksilberoxyd-

905. Quecksilberoxyd erhält man mit Ammoniak verbunden, wenn man das mit Kali frisch gefällte Queck-

Ammoniak. silberoxyd mit Ammoniakflüssigkeit übergiefst und damit umrührt. Es ist ein weifses, etwas gelbliches Pulver, $\dot{H}g^4 NH^2 + 2\dot{H}$, bei 130° getrocknet, ein dunkelbraunes, $\dot{H}g^3 + HgNH^2$; im wässerigen Ammoniak ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich; von überschüssigem Kali wird es nicht verändert. Dieser Körper verbindet sich direct mit Schwefelsäure, Oxalsäure, Kohlensäure und andern Säuren; mit einigen erhält man ihn indirect verbunden, indem man die Quecksilberoxydsalze derselben mit Ammoniak übergiefst, z. B. mit Bromsäure zu $\dot{H}g^3 + HgNH^2 + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{Br}$. Er löst sich leicht in einer heifsen Auflösung von salpetersaurem Ammoniak, beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle aus; auf dieselbe Weise verhält er sich gegen eine Salmiakauflösung, indem ein weifses Pulver sich ausscheidet. Dies Verhalten hat zu der Ansicht Veranlassung gegeben, dafs dieser Körper eine Basis sei, den Platinbasen analog, stärker wie das Ammoniak, und sogar in der salpetersauren Verbindung stärker wie Kali, die übrigen Verbindungen dagegen werden durch Kali zersetzt unter Abscheidung der gelblichen Basis. Die salpetersaure Verbindung ist in Salpetersäure unlöslich.

Quecksilbersalze. **906.** Sowohl Quecksilberoxydul als Quecksilberoxyd verbinden sich mit den Säuren zu Salzen. Kali scheidet aus Quecksilberoxydsalzen das Oxyd mit röthlichgelber Farbe, aus Quecksilberoxydulsalzen das Oxydul mit schwarzer Farbe aus. Mengt man eine Quecksilberverbindung mit kohlensaurem Kali, und destillirt das Gemenge, so erhält man metallisches Quecksilber. Aus den löslichen Verbindungen wird das Quecksilber durch Kupfer metallisch ausgeschieden. Durch eine Zinnchlorürauflösung, phosphorichte Säure und schweflichte Säure wird das Quecksilber gleichfalls metallisch ausgeschieden, besonders bei Anwendung von Kochhitze. Die Salze des Oxyduls, so wie des Oxyds werden durch einen Ueberschufs von Schwefelwasserstoff schwarz ge-

fällt; bei den Oxydsalzen, oder bei den dem Oxyd entsprechenden Verbindungen des Chlors u. s. w., ist die Fällung, welche zuerst erfolgt, weifs.

Ammoniak zerlegt die Oxydul- und Oxydsalze auf ähnliche Weise, indem jene eine schwarze, diese eine weifse Verbindung geben. In diesen Verbindungen ist Oxyd oder Oxydul, Ammoniak und ein Theil der Säure des Salzes enthalten, und zwar das Ammoniak und die Säure stets in demselben Verhältnifs, wie in den neutralen Ammoniaksalzen. Das salpetersaure Quecksilberoxyd giebt, mit Ammoniak zersetzt, drei verschiedene Verbindungen dieser Art.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul.

907. Schwefelsaures Quecksilberoxydul bildet sich bei Behandlung von Quecksilber mit Schwefelsäure (s. u. §. 914.) oder man erhält es als ein weifses, krystallinisches Pulver, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul Schwefelsäure hinzusetzt; es ist in 300 Theilen kochendem und 500 Theilen kaltem Wasser löslich.

Salpetersaures Quecksilberoxydul.

908. Salpetersaures Quecksilberoxydul bildet sich, wenn man Quecksilber mit kalter Salpetersäure übergiefst, wovon man einen Ueberschufs anwendet; auf Kosten der Salpetersäure oxydirt sich das Quecksilber, und am andern Tage sondert sich das neutrale Salz in grofsen bestimmbaren, farblosen Krystallen aus, $\dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+2\dot{\overline{H}}$. In wenig Wasser löst es sich unverändert auf; setzt man aber viel Wasser hinzu, so scheidet sich ein basisches Salz aus, welches man durch einen Zusatz von Salpetersäure auflöst. Kalt wirkt das Quecksilberoxydul in dieser Auflösung nicht auf die überschüssig zugesetzte Salpetersäure.

Uebergiefst man viel Metall mit wenig Säure, und läfst es längere Zeit damit stehen, so erhält man ein basisches Salz, $\dot{\overline{Hg}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}^2+3\dot{\overline{H}}$, oder $2\dot{\overline{Hg}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{N}+\dot{\overline{Hg}}\dot{\overline{H}}+2\dot{\overline{H}}$, in schönen und ausgezeichneten Krystallen, und zwar krystallisirt es in zwei von einander verschiedenen For-

men. Uebergiefst man diese Krystalle mit Wasser, so scheidet sich ein basisches Salz aus, welches, noch länger mit Wasser behandelt, eine grüne Farbe annimmt, wobei, besonders wenn man Kochhitze anwendet, etwas Oxydul in Oxyd und metallisches Quecksilber sich umändert.

Das krystallisirte neutrale und die basischen Salze kann man sehr leicht von einander unterscheiden; das neutrale Salz giebt, mit Kochsalz zusammengerieben, Quecksilberchlorür, welches weifs ist, und salpetersaures Natron; das basische giebt auch salpetersaures Natron, aber zugleich eine Verbindung von Quecksilberchlorür mit Quecksilberoxydul von schwärzlicher Farbe.

Hydrargyrum oxydulatum nigrum. Mercurius solubilis Hahnemanni.

909. Fällt man eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit verdünntem Ammoniak unter fortdauerndem Umrühren, so scheidet sich ein sammetschwarzer Niederschlag aus, welcher aus Salpetersäure, Ammoniak und Quecksilberoxydul besteht, $\bar{N}\bar{H}^3 + \dddot{\ddot{N}} + 3\dot{\bar{H}}g$. Nimmt man dagegen eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, und setzt eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammoniak hinzu, und darauf concentrirtes Ammoniak, so fällt ein schwerer, weifsgrauer Körper zu Boden, welcher entweder schon beim Kochen der Flüssigkeit zu einzelnen Kugeln von metallischem Quecksilber sich vereinigt, oder ausgewaschen durch gelindes Erhitzen mit Salzsäure flüssiges Quecksilber giebt. Die Bildung von Quecksilber beruht darauf, dafs salpetersaures Ammoniak ein starkes Lösungsvermögen für die Quecksilberoxydverbindung besitzt, wodurch die Quecksilberoxydulverbindung in die Quecksilberoxydverbindung und in Quecksilber umgeändert wird. Aus dieser Zersetzung folgt, dafs, wenn man zu einer concentrirten Quecksilberoxydulauflösung concentrirtes Ammoniak hinzusetzt, man ein Gemenge des schwarzen Pulvers mit metallischem Quecksilber erhalten wird. Versetzt man die überstehende Flüssigkeit mit Kali, so kann man leicht dadurch das darin enthaltene

Quecksilberoxyd nachweisen, welches, mit Ammoniak und Salpetersäure verbunden, als weifses Pulver niederfällt.

Kohlensaures, $\dot{H}g\dot{C}$,

910. **Kohlensaures Quecksilberoxydul** fällt als gelblich-weifses Pulver, $\dot{H}g\dot{C}$, nieder, wenn man eine Auflösung von zweifach-kohlensaurem Natron mit einer verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt. Mit Wasser gekocht, zerlegt es sich in Kohlensäure, Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber.

essigsaures, $\dot{H}g\bar{A}$,

911. **Essigsaures Quecksilberoxydul** fällt, wenn man Essigsäure oder ein essigsaures Salz zu salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzusetzt, in kleinen Schuppen nieder; es ist wasserfrei und sehr wenig in Wasser löslich. Die Zersetzung des salpetersauren Quecksilberoxyduls ist ein schönes Beispiel, wie eine schwache Säure, wenn sie mit einer Basis eine schwerlösliche Verbindung eingeht, diese einer viel stärkeren Säure entziehen kann.

oxalsaures, $\dot{H}g\ddot{\bar{C}}$,

912. **Oxalsaures Quecksilberoxydul** erhält man als weifses, in Wasser unlösliches Pulver, $\dot{H}g\ddot{\bar{C}}$, wenn man Oxalsäure zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul hinzusetzt.

ameisensaures Quecksilberoxydul.

913. **Ameisensaures Quecksilberoxydul** scheidet sich, wenn man Quecksilberoxyd bis zur Sättigung in Ameisensäure auflöst, sehr bald, und mit Unterstützung von Wärme sehr rasch in weifsen Krystallschuppen aus, indem ein Theil der Ameisensäure oxydirt wird. Es ist nur sehr wenig in kaltem Wasser löslich; mit Wasser gekocht, zerlegt es sich vollständig in metallisches Quecksilber und Kohlensäure, indem die Hälfte der Ameisensäure unzersetzt in der Flüssigkeit zurückbleibt. Versetzt man eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit ameisensaurem Natron, und erhält sie 2—3 Stunden bei einer Temperatur von 70—80°, so wird

das Chlorid vollständig zu Chlorür, bei der Kochhitze jedoch zu Quecksilber reducirt, indem Chlorwasserstoff, Wasser und Kohlensäure sich bilden.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd.

914. **Schwefelsaures Quecksilberoxyd.** Digerirt man Quecksilber mit Schwefelsäure, bei einer Temperatur, wobei sich nur schweflichte Säure entwickelt, die Schwefelsäure aber nicht ins Kochen kommt, so hat sich, wenn das Quecksilber in ein weifses Pulver sich umgewandelt hat, schwefelsaures Quecksilberoxydul gebildet. Erhitzt man die Schwefelsäure bis zum Kochen und setzt die Operation so lange fort, bis alles Quecksilber oxydirt ist und etwas Schwefelsäure anfängt überzugehen, so erhält man schwefelsaures Quecksilberoxyd. Dieses Salz bereitet man in gröfseren Quantitäten, um daraus Sublimat darzustellen. Man nimmt auf 1 Theil Quecksilber etwas mehr als 1 Theil Schwefelsäure, weil die käufliche Schwefelsäure immer etwas wasserhaltig ist, sonst würden $\frac{27}{100}$ hinreichend sein (Bd. I., 2. s. schweflichte Säure). Die Retorte, worin man beides hineingebracht hat, erhitzt man in einem Sandbad, und steigert zuletzt die Temperatur so hoch, bis das schwefelsaure Quecksilberoxyd als vollkommen trockene, feste Masse zurückbleibt. Mit Wasser übergossen, zerlegt es sich, indem ein basisches Salz zurückbleibt und in der frei gewordenen Säure ein Theil des neutralen Salzes sich auflöst, welches man durch Verdampfen der Auflösung in Krystallen erhält.

Turpethum minerale.

Das basische Salz hat eine citronengelbe Farbe; mit Wasser ausgewaschen, wird es nach und nach so zerlegt, dafs nur Oxyd zurückbleibt.

Trägt man in concentrirtes kaltes Ammoniak so viel neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd ein, als sich darin auflöst, und läfst die Lösung an der Luft verdampfen, wobei Ammoniak entweicht, so sondern sich an der Oberfläche der Flüssigkeit kleine glänzende Krystalle aus, $\dot{H}g^2 Hg \bar{N}H^2 \dddot{S}$, läfst man die Lösung aber unter einer Glocke mit Kalkerde verdampfen, so dafs das Ammoniak nicht entweichen kann, so erhält man

nach längerer Zeit Krystalle von ungleicher Zusammensetzung, $\dot{Hg}\dddot{S}+\bar{N}\bar{H}^3$, $\dot{Hg}^2+\dddot{S}+\bar{N}\bar{H}^3$, $\dot{Hg}^3+\dddot{S}+\bar{N}\bar{H}^3$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd, neutrales, $2\dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}+\dot{\bar{H}}$,

915. Salpetersaures Quecksilberoxyd. Löst man Queeksilberoxyd in überschüssiger Salpetersäure auf, dampft die Auflösung bis zur Syrupsdicke ein und läfst sie lange Zeit unter der Schwefelsäureglocke stehen, so sondern sich Krystalle aus, $2.\dot{Hg}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}+\dot{\bar{H}}$, und in der Auflösung ist dieselbe neutrale Verbindung enthalten. Setzt man zu heifser Salpetersäure so viel Quecksilberoxyd hinzu, als diese aufzunehmen vermag, so ist das neutrale Salz in der Auflösung enthalten, aus welcher beim Erkalten ein basisches in bestimmbaren Krystallen, $\dot{Hg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}+\dot{\bar{H}}$, sich ausscheidet. Diese salpetersauren Salze werden durch Wasser zerlegt, zuerst bildet sich ein weifses basisches Salz, $\dot{Hg}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}+\dot{\bar{H}}$, bei längerem Auswaschen bleibt zuletzt nur Quecksilberoxyd zurück. Setzt man Alkohol zu der concentrirten Auflösung hinzu, so scheiden sich gleichfalls Krystalle aus.

basisches,

Wenn Ammoniak zu der Auflösung, die man verdünnen kann, hinzuzugesetzt wird, so fällt ein weifses Pulver, $\bar{N}\bar{H}^3+3\dot{Hg}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$, nieder, welches, was sehr merkwürdig ist, von Schwefel- und Salpetersäure nicht angegriffen wird; von Chlorwasserstoffsäure und den löslichen Schwefelmetallen wird es zerlegt. Setzt man zu dem Pulver eine concentrirte Auflösung von salpetersaurem Ammoniak und nachher Ammoniak im Ueberschufs, so löst es sich auf, und beim Verdampfen der Auflösung erhält man eine Verbindung in Krystallen, $\bar{N}\bar{H}^3+2\dot{Hg}+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$.

Oxalsaures,

916. Oxalsaures Quecksilberoxyd erhält man durch Fällen eines Oxydsalzes mit oxalsaurem Alkali als weifses Pulver, $2.\dot{Hg}\dddot{\bar{C}}+\dot{\bar{H}}$. Sowohl dieses, als auch das Oxydulsalz detoniren heftig, wenn sie erhitzt werden. Digerirt man es längere Zeit mit Ammoniak, so wird es zu $\dot{Hg}^3\,Hg\bar{N}\bar{H}^2\,\dddot{\bar{C}}$ umgewandelt, ohne seine Farbe zu verändern.

essigsaures, $2.\dot{H}g\bar{A}+\dot{\dot{H}}$,

917. Essigsaures Quecksilberoxyd erhält man, wenn man Quecksilberoxyd durch Digeriren in concentrirter Essigsäure auflöst und die Auflösung verdampfen läfst, in Krystallen. Bei 10° ist es in 4 Th., und bei 100° in 1 Th. Wasser löslich. Es ist wasserfrei; an der Luft verflüchtigt sich Essigsäure, indem sich ein gelbes basisches Salz bildet.

knallsaures Quecksilberoxyd,

918. Knallsaures Quecksilberoxyd. In 12 Th. Salpetersäure von 1,35 specifischem Gewicht löst man, mit Unterstützung von Wärme, 1 Th. Quecksilber auf, und setzt darauf 11 Th. Alkohol von 89 p. C. hinzu. Unter starker Entwickelung von kohlensaurem Gas und Bildung von Salpeteräther scheidet sich knallsaures Quecksilberoxyd krystallinisch aus; man trocknet es bei gelinder Wärme. Mit Kali giebt es einen hellgelben Niederschlag, es enthält demnach kein Oxydul. Es ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in kochendem viel leichter löslich; durch Umkrystallisiren kann man es reinigen. Bei 186°, so wie durch Reiben oder durch einen Schlag, detonirt es sehr heftig, indem sich Stickstoff, Kohlensäure und Quecksilberdämpfe entwickeln. Die heftige Detonation beruht darauf, dafs die Zersetzung der ganzen Masse augenblicklich geschieht, während die des gewöhnlichen Schiefspulvers längere Zeit dauert. Man wendet es jetzt allgemein zum Füllen der Zündhütchen an. Man zerreibt dazu 10 Th. des Salzes mit 3 Th. Wasser auf einer marmornen Tafel mit Hülfe eines Läufers, und setzt dann 6 Th. Schiefspulver hinzu, womit man es durch Reiben aufs Innigste mengt. Auf jedes Zündhütchen nimmt man ungefähr $\frac{1}{18}$ Gran des Gemenges, welches man durch einen Lack auf dem Boden des Hütchens befestigt und mit einem Scheibchen von Kupfer bedeckt. Die Hütchen verfertigt man aus sehr dünngewalztem Kupferblech, aus welchem man runde Scheiben ausschlägt, die man in einem Gesenk zu Hütchen auspreſst.

wird zum Füllen der Zündhütchen angewendet.

919. Mehrere Quecksilberoxydsalze verbinden sich mit Oxydulsalzen zu Doppelverbindungen. Die salpetersaure erhält man, wenn man 1 Th. Quecksilber in $1\frac{1}{2}$ Th. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht so lange kocht, bis es vollständig aufgelöst ist. Während dieser Zeit sondert sich schon ein gelbes Salz in kleinen Krystallen, $\dot{H}g^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}g^4\ddot{\ddot{N}}$, ab, und wenn man die Flüssigkeit eine Zeitlang nahe der Kochhitze erhält, so scheidet sich noch mehr davon aus. Durch kaltes Wasser wird es nicht verändert, anhaltend damit gekocht, löst sich salpetersaures Quecksilberoxydul auf, und Quecksilberoxyd und Quecksilber bleiben zurück. Mit Ammoniak übergossen, wird jeder Krystall schwarz, und mit verdünnter Salzsäure löst sich Quecksilberchlorid auf und Quecksilberchlorür bleibt zurück. Durch verdünnte Schwefelsäure wird nur Salpetersäure, keine salpetrichte Säure ausgeschieden.

Quecksilberoxydul-Oxydsalze, $\dot{H}g^2\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}g^4\ddot{\ddot{N}}$.

Wird das salpetersaure Doppelsalz mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Natron schwach erhitzt, so bildet sich eine der salpetersauren analoge schwefelsaure Verbindung, $\dot{H}g^2\dddot{S} + \dot{H}g^4\dddot{S}$, die durch Wasser nicht zersetzt wird.

$\dot{H}g\dddot{S} + \dot{H}g^4\dddot{S}$.

920. **Quecksilberchlorür** kann man als weifses Pulver erhalten, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul mit einer verdünnten Chlornatriumauflösung, welche man mit etwas Salpetersäure versetzt, fällt. Gewöhnlich stellt man es dar, indem man 4 Th. Quecksilberchlorid, welches, um das Stauben zu verhüten, mit Alkohol benetzt wird, so innig als möglich mit eben so viel Quecksilber, als darin enthalten ist, nämlich mit 3 Th., durch Reiben mengt, und in einem Kolben oder in einer dünnen Medicinflasche in einem Sandbade erhitzt und sublimirt. Da das Quecksilberchlorür nicht schmilzt, sondern sogleich aus dem festen in den gasförmigen Zustand übergeht, so gelingt diese Operation sehr leicht. Am wohlfeilsten erhält man es, wenn man schwefelsaures

Quecksilberchlorür, Calomel, Hg Gl. *Hydrargyrum chloratum mite.*

Quecksilberoxyd mit eben so viel Quecksilber, als es enthält, und mit der nöthigen Menge Kochsalz durch Zusammenreiben aufs Innigste mengt und darauf der Sublimation unterwirft. Man nimmt 3 Th. Kochsalz auf 8 Th. Quecksilber. Von anhängendem Quecksilberchlorid kann es, wenn man es sehr fein gerieben hat, mit Wasser gereinigt werden. Auf dieselbe Weise kann man im Quecksilberchlorür eine Beimengung von Chlorid entdecken, indem das Wasser, womit man es gekocht hat, mit Kali einen gelben, und mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag giebt. Bei einer wiederholten Sublimation bildet sich etwas Chlorid. Das Chlorür ist weifs, mit einem Stich ins Gelbe; geritzt, giebt es ein gelbes Pulver, und in der sublimirten Kruste sind zuweilen erkennbare Krystalle. Das feste Quecksilberchlorür hat ein specifisches Gewicht von 6,5, das gasförmige von 8,2; in 1 Maafs desselben sind demnach 1 Maafs Quecksilbergas und $\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas enthalten. Das Quecksilberchlorürgas ist farblos; im Wasser ist es unlöslich. 250,000 Th. Wasser, worin man 1 Th. Salzsäure auflöst, werden noch durch salpetersaures Quecksilberoxydul getrübt. Kocht man lange Zeit das Chlorür mit Salzsäure, so zerlegt es sich in Chlorid, welches sich auflöst, und in metallisches Quecksilber. Auch durch Salmiak findet dasselbe Statt, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Vom Sonnenlicht wird es geschwärzt, indem ein Theil davon zersetzt wird. Es absorbirt gasförmiges Ammoniak. Die Verbindung, $\text{Hg}\,\text{Cl}+\text{NH}^3$, sieht schwarz aus; der Luft ausgesetzt, wird sie wiederum weifs, indem Ammoniak entweicht. Das aus der wässerigen Auflösung gefällte Chlorür wurde früher *Mercurius dulcis*, und das durch Sublimation bereitete, besonders wenn es mehrere Male umsublimirt wurde, *Calomel* und *Panacea mercurialis* genannt. In fein vertheiltem Zustande kann man das Quecksilberchlorür auch erhalten, wenn man die Dämpfe in einen Ballon mit Wasser leitet, in welchen man von einer andern

Eigenschaften.

Mercurius dulcis.

Panacea mercurialis.

Seite Wasserdämpfe einströmen läfst, die die Dämpfe des Quecksilberchlorürs, welches in das Wasser des Ballons fällt, verdichten.

Quecksilberchlorid, Sublimat, Hg Gl. Darstellung.

921. Quecksilberchlorid. Unterwirft man ein inniges Gemenge aus gleichen Theilen schwefelsaurem Quecksilberoxyd und verknistertem Kochsalz in einer Retorte, welche man in einem Sandbade erhitzt, der Sublimation, so setzt sich in dem oberen Theile der Retorte und im weiteren Theile des Halses, der deswegen sehr weit sein mufs, Quecksilberchlorid als eine weifse krystallinische Masse an, indem ein Gemenge von schwefelsaurem Natron mit dem überschüssig zugesetzten Kochsalze zurückbleibt. Da das Quecksilberchlorid aus dem festen Zustande zuerst in den flüssigen und bei einer nur etwas höheren Temperatur in den gasförmigen Zustand übergeht, und man einen Ueberschufs von Kochsalz der vollständigen Zersetzung wegen nehmen mufs, welcher ein Haufwerk in der Retorte bildet, das ein starkes Heitzen nothwendig macht, so schmilzt das schon sublimirte Quecksilberchlorid sehr häufig und fliefst auf die unteren Theile der stark erhittzten Retorte herunter, welche dadurch oft zerspringt. Die Unglücksfälle, welche bei dieser Operation leicht eintreten können, und die grofse Lebensgefahr, die mit der Einathmung der Quecksilberchloriddämpfe verbunden ist, sind die Ursache, dafs man die Darstellung des Sublimats in besonders dazu eingerichteten Räumen in chemischen Fabriken vornimmt. Die Retorten stehen in Kapellen, welche leicht aus dem Ofen herausgenommen werden können, und der Mantel des Schornsteins, worunter die Kapellen stehen, ist mit Fenstern, welche dicht verschlossen werden können, versehen, so dafs die Quecksilberdämpfe sich nie im Laboratorium verbreiten können, sondern sogleich in den Schornstein abziehen. Je geringere Quantitäten man bereitet, um so gefahrloser ist die Operation. Das Quecksilberchlorid erhält man gleichfalls, wenn man Quecksilberoxyd mit Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Zersetzung behandelt,

oder eine concentrirte Auflösung eines leicht löslichen Quecksilberoxydsalzes mit Salzsäure versetzt.

Eigenschaften desselben.

Das Quecksilberchlorid ist farblos; es hat ein specifisches Gewicht von 5,14, schmilzt bei ungefähr 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, und bei ungefähr 295° kocht es. Das Quecksilberchloridgas ist farblos; es hat ein specifisches Gewicht von 9,42. In 1 Maafs desselben sind demnach 1 Maafs Quecksilbergas und 1 Maafs Chlorgas enthalten. Es ist in 16 Th. kalten und in 2 Th. kochenden Wassers, in $2\frac{1}{3}$ Th. kalten und $1\frac{1}{7}$ Th. kochenden Alkohols, und in 3 Th. kalten Aethers löslich. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es nicht zersetzt. In Salpetersäure ist es leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten der heifsen concentrirten Auflösung in schönen Krystallen. Gut bestimmbare Krystalle des Quecksilberchlorids erhält man gleichfalls, wenn man die wässerige Auflösung an der Luft verdampfen läfst, oder wenn man Quecksilberchlorid in einer Auflösung von Manganquecksilberchlorid oder Zinkquecksilberchlorid heifs auflöst. Die Form der durch Sublimation und der aus der wässerigen Auflösung erhaltenen Krystalle ist verschieden; sie sind durchsichtig und farblos. Die Auflösung des Quecksilberchlorids wird am Sonnenlicht zerlegt, indem sich Quecksilberchlorür abscheidet, Sauerstoff sich entwickelt, und Chlorwasserstoffsäure in Wasser aufgelöst bleibt. Sehr viele Substanzen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, zerlegen es gleichfalls in Chlorür und Chlorwasserstoffsäure, indem der Wasserstoff dieser Substanzen sich mit der Hälfte des Chlors verbindet; durch das Sonnenlicht wird diese Zersetzung beschleunigt. Eine Reduction zu Chlorür findet ebenfalls durch zweifach-oxalsaures Kali Statt, indem Kohlensäure sich entwickelt. Im Allgemeinen wird es durch diejenigen Substanzen, die Verbindungen damit eingehen und die es auflösen, weniger als durch andere zerlegt. Durch Quecksilberchlorid kann man, wie durch salpetersaures Silberoxyd, die Verwe-

sung animalischer und vegetabilischer Substanzen und das Zerfressen der Pflanzen durch Insecten verhindern, wenn man sie mit einer Auflösung desselben bestreicht.

In der Medicin und Pharmacie ist das Quecksilberchlorid unter den Namen Sublimat, *Hydrargyrum bichloratum corrosivum, Mercurius sublimatus corrosivus* und *Hydrargyrum muriaticum corrosivum* bekannt.

Hydrargyr. bichloratum corros. Merc. sublim. corrosivus. Hydrargyr. muriat. corros.

In Salzsäure ist das Chlorid sehr leicht löslich, 1 Theil kochende concentrirte Salzsäure löst 3 Th. Sublimat auf und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, wovon die Salzsäure an der Luft verdampft; ob sich hierbei eine chemische Verbindung gebildet, ist noch nicht entschieden.

922. Quecksilberoxydchlorid. Setzt man zu einer gesättigten Auflösung von Quecksilberchlorid eine gesättigte Lösung von zweifach kohlensaurem Kali, so erhält man einen leichten, ziegelrothen Niederschlag, $Hg\,Cl + 2\dot{H}g$. Werden 2 Maafs Quecksilberchloridlösung mit 1 Maafs kohlensaurer Kalilösung versetzt, indem man sogleich umrührt und dies lange Zeit fortsetzt, so sondert sich ein schwarzer krystallinischer, schwerer Niederschlag aus. Die Aussonderung dieses schwarzen Körpers wird besonders begünstigt, wenn man von demselben etwas zu der Flüssigkeit hinzusetzt, indem durch die Krystallisationskraft an die gebildeten Krystalle das sich Ausscheidende anlegt. Der schwarze Niederschlag und der ziegelrothe sind gleich zusammengesetzt. Mit Kali übergossen, giebt jener, so wie die übrigen krystallinischen Verbindungen, die gleich angeführt werden sollen, das rothe, dieser das gelbe Oxyd, welches nicht etwa von einem isomeren Zustand herrührt, sondern, wie schon oben angeführt ist, von der Dichtigkeit.

Quecksilberoxydchlorid. $Hg\,Cl + 2\dot{H}g$.

Setzt man zu 1 Maafs der Lösung des zweifach kohlensauren Kalis 1 Maafs Quecksilberchloridlösung, so trübt sich das anfänglich klare Gemenge sehr bald, und goldgelbe glänzende Blättchen scheiden sich aus, welche,

$Hg\,Cl + 3\dot{H}g$.

mit Wasser ausgewaschen, einen graubraunen Körper, $HgCl + 3\dot{H}g$, zurücklassen.

$HgCl + 4\dot{H}g$. Wird Quecksilberchloridlösung zu einer Auflösung von zweifach kohlensaurem Kali, wovon man einen Ueberschufs anwendet, hinzugesetzt, so erfolgt kein Niederschlag. Erst nach einiger Zeit fängt Kohlensäure an sich zu entwickeln, und braune krystallinische Blättchen, $HgCl + 4\dot{H}g$, sammeln auf der Oberfläche sich an, welche, mit heifsem Wasser gewaschen, sich nicht verändern. Durch vorsichtiges Erhitzen kann man sie in Quecksilberoxyd, welches zurückbleibt, und in Quecksilberchlorid, das sich sublimirt, zerlegen.

Setzt man Quecksilberchlorid zu einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, so bildet sich zuerst gelbes Quecksilberoxyd; fährt man mit dem Zusatz der Quecksilberchloridlösung fort, so entstehen in dem Verhältnisse, wie sich saures kohlensaures Kali bildet, die übrigen Verbindungen, bis zuletzt, bei einem Ueberschufs von Quecksilberchlorid, nach einiger Zeit beim Stehenlassen die letzte Verbindung sich ausscheidet. Setzt man kohlensaures Kali zur Sublimatlösung hinzu, so bildet sich gleichfalls saures kohlensaures Kali, und ein brauner Körper scheidet sich aus. Derselbe entsteht auch beim Zusatz von Kali zu einer überschüssigen Sublimatlösung.

$2HgCl + \dot{H}g$. Kocht man Quecksilberchloridlösung mit Quecksilberoxyd, läfst die Auflösung bis 60° erkalten und giefst sie dann von dem gebildeten Niederschlag ab, so sondern sich weifsliche strohgelbe Krystalle, $2HgCl + \dot{H}g$, mit Quecksilberchlorid gemengt, aus; letzteres zieht man durch Alkohol aus.

Quecksilberchlorid verbindet sich

923. Das Quecksilberchlorid hat eine grofse Verwandtschaft zu andern Chlormetallen. Man erhält diese Verbindungen, wenn man eine Auflösung des Quecksilberchlorids mit der des andern Chlormetalls mengt und zur Krystallisation abdampft, oder unter einer Glocke mit Schwefelsäure verdampfen läfst. Die Verbindungen

mit Chlorkalium und Chlornatrium reagiren neutral. Mit Chlorkalium verbindet es sich in drei verschiedenen Verhältnissen. Sättigt man eine wässerige Auflösung von Chlorkalium bei 30° mit gepulvertem Quecksilberchlorid, und setzt noch eben so viel Chlorkalium hinzu, als man angewendet hat, so erhält man beim Verdampfen grofse, durchsichtige Krystalle, $\mathrm{K\bar{C}l + Hg\bar{C}l + \dot{H}}$. Läfst man die bei 30° mit Quecksilberchlorid gesättigte Chlorkaliumauflösung verdampfen, und nimmt den ersten Anschufs, welcher die nächstfolgende Verbindung ist, weg, so erhält man eine Verbindung in nadelförmigen Krystallen, $\mathrm{K\bar{C}l + 2Hg\bar{C}l + 2\dot{H}}$. Löst man in einer Chlorkaliumauflösung, bei einer Temperatur von 50 bis 60°, so viel gepulvertes Quecksilberchlorid auf, als sie aufnimmt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer zähen, aus asbestartigen Krystallen bestehenden Masse, $\mathrm{K\bar{C}l + 4Hg\bar{C}l + 4\dot{H}}$. Löst man 1 Th. Salmiak und 2 Th. Quecksilberchlorid in Wasser auf, so erhält man beim Verdampfen der Auflösung grofse, durchsichtige Krystalle, $\mathrm{N\bar{H}^3\,\bar{H}\bar{C}l + Hg\bar{C}l + \dot{H}}$, von derselben Form und analogen Zusammensetzung, wie die erste Chlorkaliumverbindung.

mit Chlorkalium, mit Salmiak,

Chlornatrium kann man nur in einem Verhältnifs mit Quecksilberchlorid verbunden erhalten. Wenn man die kalte Auflösung von Chlornatrium mit Quecksilberchlorid sättigt und verdampfen läfst, so scheidet sich eine aus krystallinischen Nadeln bestehende Masse aus, $\mathrm{Na\bar{C}l + 2Hg\bar{C}l + 4\dot{H}}$.

mit Chlornatrium,

Strontium- und Bariumquecksilberchlorid erhält man in nicht gut bestimmbaren Krystallen. Chlorcalcium und Chlormagnesium verbinden sich in zwei Verhältnissen mit dem Quecksilberchlorid. Löst man in einer Chlorcalciumauflösung, bis zur Sättigung, Quecksilberchlorid auf, so sondern sich Tetraëder aus der Auflösung aus, $\mathrm{Ca\bar{C}l + 5Hg\bar{C}l + 8\dot{H}}$, welche ziemlich luftbeständig sind. Aus der Auflösung, woraus die Tetraëder sich ausgesondert haben, erhält man beim Verdampfen bei gelinder

mit andern Chlormetallen.

Wärme grofse prismatische Krystalle, welche sehr zerfliefslich sind.

Manganchlorür-Quecksilberchlorid und Eisenchlorür-Quecksilberchlorid erhält man in gut bestimmbaren isomorphen Krystallen, $Mn\overline{Cl} + Hg\overline{Cl} + 4\dot{\overline{H}}$, und $Fe\overline{Cl} + Hg\overline{Cl} + 4\dot{\overline{H}}$; eben so die Kobaltverbindung. Die beiden letzteren Verbindungen zerfliefsen sehr leicht an der Luft. Nickel giebt zwei Verbindungen, wovon die eine in Tetraëdern, wie die Calciumverbindung, krystallisirt.

Quecksilberchlorid-Ammoniak, $2Hg\overline{Cl} + NH^3$.

924. Quecksilberchlorid-Ammoniak. Leitet man einen starken Strom von Ammoniakgas zu Quecksilberchlorid, und erwärmt es an einer Stelle, so verbindet es sich damit unter Entwickelung von so viel Wärme, dafs die Verbindung schmilzt. Am leichtesten erhält man sie, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Sie besteht aus $2Hg\overline{Cl} + NH^3$, kocht bei 310° und läfst sich überdestilliren, ohne dafs sie zersetzt wird; mit Wasser gekocht, zerlegt sie sich. Eine andere Verbindung, $Hg\overline{Cl} + NH^3$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt und zu der Flüssigkeit, welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange von einer Quecksilberchloridlösung hinzutröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in Granatdodecaëdern aus.

$Hg\overline{Cl} + NH^3$.

Quecksilberbromür.

925. Quecksilberbromür. Versetzt man eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Bromkalium, so fällt Quecksilberbromür nieder, welches dem Quecksilberchlorür sehr ähnlich ist. Das Gas desselben hat ein specifisches Gewicht von 9,675.

Quecksilberbromid.

926. Quecksilberbromid. Uebergiefst man Quecksilber mit Wasser und setzt so lange Brom hinzu, bis das Quecksilber sich aufgelöst hat, so erhält man beim Verdampfen der Flüssigkeit farblose Krystalle von Quecksilberbromid. Es liefert ganz ähnliche Verbindungen, wie

das Quecksilberchlorid, mit dem Quecksilberoxyd nämlich, mit dem Schwefelquecksilber, mit andern Brommetallen (jedoch mit dem Bromkalium nur zwei Verbindungen), dem Ammoniak u. s. w. Das specifische Gewicht des Quecksilberbromidgases beträgt 12,37.

Quecksilberjodür. *Hydrargyrum iodatum flavum.*

927. **Quecksilberjodür** erhält man als dunkelgrünes Pulver, wenn man überschüssiges salpetersaures Quecksilberoxydul mit Jodkalium fällt. Langsam erhitzt, zerfällt es in Quecksilberjodid und Quecksilber. Dasselbe findet Statt, wenn man es mit Jodkaliumlösung oder mit andern Substanzen, die Verwandtschaft zum Quecksilberjodid haben, behandelt. Man erhält es gleichfalls durch Zusammenreiben von Quecksilberjodid mit eben so viel Quecksilber, als das Jodid schon enthält, oder wenn man 8 Th. Quecksilber mit 5 Th. Jod unter Zusatz von etwas Alkohol so lange zusammenreibt, bis die Masse sich in ein dunkelgelbgrünes Pulver umgeändert hat. Es bildet sich dabei unstreitig zuerst Quecksilberjodid. Um etwa gebildetes Quecksilberjodid zu entfernen, wird es mit Weingeist ausgewaschen.

Löst man in einer wässerigen Jodkaliumlösung noch halb so viel Jod auf, als es enthält, und versetzt damit eine salpetersaure Quecksilberoxydullösung, so fällt zuerst Quecksilberjodid nieder, welches aber durch Schütteln der Flüssigkeit sich in einen gelben Körper, $2HgJ + HgJ$, umändert. Alkohol zieht daraus kein Jodid aus.

Quecksilberjodid, HgJ. *Hydrargyrum biiodatum rubrum.*

928. **Quecksilberjodid** fällt als rothes Pulver nieder, wenn man zu der Lösung eines neutralen Quecksilberoxydsalzes Jodkalium hinzusetzt. Am wohlfeilsten erhält man es, wenn man eine Quecksilberchloridlösung durch eine Lösung von Eisenjodür fällt. Löst man es in einer concentrirten wässerigen Auflösung von Kaliumquecksilberjodid auf, so sondert es sich, beim Erkalten derselben, in bestimmbaren rothen Krystallen aus. Erhitzt man es, so wird es bei einer gewissen Temperatur gelb; stärker erhitzt, schmilzt es und sublimirt sich. Das heifse Sublimat sieht gelb aus. Bis zu einer be-

stimmten Temperatur erkaltet, bemerkt man, wie plötzlich die gelbe Farbe in eine rothe übergeht. Einzelne Krystalle erhalten sich längere Zeit; eine kleine Erschütterung derselben aber bewirkt die Umänderung der gelben Farbe in die rothe. Die gelben Krystalle haben eine von der der rothen durchaus verschiedene Form, so dafs der Farbenwechsel unstreitig von der Umänderung der einen Form in die andere herrührt, die Farbe also mit der Krystallform zusammenhängt. Es ist dies das einzige Beispiel dieser Art.

Verbindungen desselben mit Jodmetallen,

Das Quecksilberjodidgas hat ein specifisches Gewicht von 15,68; es ist der schwerste gasförmige Körper. In Wasser ist das Quecksilberjodid sehr wenig löslich, in kochendem Alkohol leichter, auch in Säuren, z. B. Salzsäure, und in Lösungen von Chlorkalium und vielen Ammoniaksalzen löst es sich. Es verbindet sich mit andern Jodmetallen, wenn man das Quecksilberjodid in einer Auflösung derselben auflöst. Es löst sich in einer concentrirten Lösung von Jodwasserstoffsäure, und beim Erkalten derselben scheidet sich zuerst Quecksilberjodid aus und nachher bilden sich gelbe, durchsichtige Nadeln, die aus einer Verbindung von Quecksilberjodid mit Jodwasserstoff bestehen und an der Luft sich zerlegen. Die Verbindung mit Jodkalium, $K\bar{J} + 2Hg\bar{J} + 3\dot{H}$, und mit Jodwasserstoff-Ammoniak, $\bar{N}H^3\bar{H}\bar{J} + 2Hg\bar{J} + 2\dot{H}$, erhält man in gelben Krystallen aus einer sehr concentrirten Auflösung. Die Verwandtschaft des Jodkaliums zum Jodid ist so grofs, dafs, wenn man Jodkalium mit Quecksilberoxyd kocht, die Verbindung sich bildet und Kali frei wird. Löst man Quecksilberjodid in einer Auflösung von Quecksilberchlorid auf, so erhält man, je nachdem man mehr Quecksilberjodid angewandt hat, entweder einen gelben Niederschlag, $Hg\bar{J} + Hg\bar{Cl}$, oder weifse dendritische Krystalle, $Hg\bar{J} + 2Hg\bar{Cl}$.

mit Quecksilberchlorid,

mit salpeter-

Fällt man salpetersaures Quecksilberoxyd zur Hälfte mit Jodkalium und verdampft die filtrirte Lösung, so

erhält man kleine, glänzende Krystalle, welche, mit Wasser übergossen, roth werden, und in die beiden Verbindungen, woraus sie bestehen, zerfallen, $2HgJ + \dot{H}g\dddot{N}$. Löst man Quecksilberjodid in kochender überschüssiger Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd auf, so scheidet sich beim Erkalten eine perlglänzende Masse aus, $HgJ + \dot{H}g\dddot{N}$.

saurem Quecksilberoxyd,

Leitet man Ammoniakgas zu Quecksilberjodid, so erhält man eine weifse Verbindung, $HgJ + NH^3$, welche an der Luft ihr Ammoniak abgiebt; versetzt man eine Auflösung von Quecksilberjodid-Kalium mit wässerigem Ammoniak, so fällt ein krystallinischer Körper, $2HgJ + NH^3$, nieder. Kocht man Quecksilberjodid mit concentrirtem wässerigen Ammoniak längere Zeit, so bildet sich eine braune Verbindung, $HgJ + 2\dot{H}g + HgNH^2$.

mit Ammoniak.

929. Quecksilberamidchlorid. Setzt man zu Ammoniakflüssigkeit so viel Quecksilberchloridlösung, dafs Ammoniak im Ueberschufs bleibt, so erhält man einen weifsen Niederschlag, welcher, gut getrocknet, beim Erhitzen kein Wasser giebt, sondern zuerst Ammoniak, darauf Quecksilberchlorid-Ammoniak und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur von über 360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerlegt. Hieraus folgt, dafs in dem getrockneten Niederschlag kein Quecksilberoxyd enthalten ist, welches beim Erhitzen Sauerstoff an einen Theil des Ammoniaks abgeben würde, so dafs Wasser sich gebildet hätte. Nach den damit angestellten Analysen besteht dieser Körper aus 2Hg, Cl, N, H^2, also aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberamid, $HgCl + HgNH^2$. Mit kaltem Wasser kann man ihn, fast ohne dafs er zersetzt wird, auswaschen, mit kochendem Wasser ausgewaschen oder mit Wasser gekocht, wird er gelb, indem Salmiak sich bildet und im Wasser sich auflöst; dieselbe Zersetzung findet Statt, wenn man ihn mit Kali kocht. Dieser gelbe Körper besteht aus einer Verbindung des

Quecksilberamidchlorid. *Hydrargyrum amidato-bichloratum. Mercurius praecipitatus albus,*

weifsen Niederschlags mit Quecksilberoxyd, $2\dot{H}g + HgCl + HgNH^2$; erhitzt man ihn, so giebt das Quecksilberoxyd Sauerstoff an das Ammoniak ab, und Wasser und Salpetersäure bilden sich. Dieselbe gelbe Verbindung erhält man auch, wenn man zu einer kochenden Quecksilberchloridlösung Ammoniak hinzusetzt und mit heifsem Wasser auswäscht. Der weifse Niederschlag löst sich leicht in Säuren auf; von Ammoniak wird er nicht zerlegt. Die gelbe Verbindung wird wieder weifs, wenn man sie mit einer Salmiakauflösung übergiefst.

Die Zusammensetzung des *Merc. praecip. albus* kann je nach der Methode der Darstellung verschieden sein.

Versetzt man bei einer niedrigen Temperatur eine Auflösung von gleichen Theilen Quecksilberchlorid und Salmiak mit kohlensaurem Ammoniak, so fällt zuerst der gewöhnliche weifse Niederschlag zu Boden; filtrirt man schnell die Flüssigkeit ab und stellt sie an einen erwärmten Ort, so sondern sich weifse, krystallinische Rinden von Quecksilberchlorid-Ammoniak aus, gemengt mit wenig Quecksilberamidchlorid. Nimmt man mit kohlensaurem Ammoniak die Fällung bei 20° vor, so erhält man ein Gemenge, welches fast aus gleichen Atomen Quecksilberchlorid-Ammoniak und Quecksilberamidchlorid besteht; fällt man dagegen mit kohlensaurem Natron bei 0°, so besteht der Niederschlag aus Quecksilberamidchlorid, und der bei 22° gebildete Niederschlag enthält aufserdem ein wenig Quecksilberchlorid-Ammoniak; die aus der schnell filtrirten Lösung der Fällung bei 0° nachher sich absetzenden krystallinischen Massen bestehen aus Quecksilberchlorid-Ammoniak, mit wenig Quecksilberamidchlorid gemengt, die von der Fällung bei 22° aus der filtrirten Flüssigkeit nahe aus gleichen Atomen von beiden. Die Bildung von Quecksilberchlorid-Ammoniak beruht darauf, dafs das Quecksilberamidchlorid, wenn es sich auch schon gebildet hat, sich in einer Auflösung von Salmiak und Quecksilberchlorid auflöst und in jenen Körper umändert; auch in einer kochenden concentrirten Salmiaklösung löst sich das Quecksilberamidchlorid auf und erleidet dieselbe Ver-

änderung. Aus der heifsen concentrirten Auflösung scheidet sich beim Erkalten Quecksilberchlorid-Ammoniak in kleinen Krystallen aus, welches man sogleich an seiner leichten Schmelzbarkeit erkennen kann. Der nach der alten Methode bereitete Mercurius praecipitatus albus mufste daher je nach der Temperatur, bei welcher die Fällung Statt fand, ein Gemenge von Quecksilberamidchlorid mit Quecksilberchlorid-Ammoniak sein, und war, je mehr Quecksilberchlorid-Ammoniak er enthielt, um so leichter schmelzbar.

Setzt man allmählig Ammoniak zu einer Quecksilberchloridlösung hinzu, die jedoch im grofsen Ueberschufs bleiben mufs, so erhält man einen weifsen Niederschlag, $3HgCl + HgNH^2$.

Quecksilberchlorid-Quecksilberstickstoff.

930. Den rothen Körper (§. 929.) erhält man am reinsten, wenn man den weifsen Niederschlag, das Quecksilberamidchlorid, in einem Metallbade so lange erhitzt, bis sich etwas Quecksilberchlorür sublimirt hat. Er besteht aus krystallinischen Schüppchen und hat ganz das Ansehn des krystallinischen Quecksilberoxyds; er ist in Wasser unlöslich, von den löslichen Alkalien wird er selbst beim Kochpunkt der Flüssigkeit nicht verändert; mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure und ziemlich concentrirter Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne dafs sie sich zersetzt oder aufgelöst wird; mit concentrirter Schwefel- oder Salzsäure gekocht, löst sie sich auf und zersetzt sich; es entwickelt sich dabei kein Gas; in der salzsauren Flüssigkeit ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten. Erhitzt man sie bis jenseits des Kochpunkts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas, und Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich. Diese Verbindung besteht aus $2HgCl + Hg^3N$. Beim Erhitzen des Quecksilberamidchlorids haben sich demnach 3 Atome, $3(HgCl + HgNH^2)$ desselben so zersetzt, dafs 2 Atome Ammoniak, $2NH^3$, und 1 Atom Quecksilberchlorid, $HgCl$, sich ausgeschieden, je zwei Atome von dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid sich mit 1 Atom Ammoniak zu

Quecksilberchlorid-Ammoniak vereinigt haben und $\frac{1}{4}$ des Ammoniaks frei entwichen sind: $2.(3(HgCl + HgNH^2) = 2.(2HgCl + Hg^2N), 2HgCl + NH^3$ u. $3NH^3$. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen eben so wie das Kalium gegen Ammoniak. Der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trockenes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, KNH^2, und der graphitähnliche, welcher durch Erhitzen des Kaliumamids entsteht, wobei auch 3 Atome desselben zersetzt werden und 2 Atome Ammoniak fortgehen, Kaliumstickstoff, K^3N.

Quecksilberstickstoff, Hg^3N.

931. Quecksilberstickstoff. Leitet man zu Quecksilberoxyd zuerst so lange trocknes Ammoniakgas, als es noch etwas davon aufnimmt, erhitzt es dann in einem Oelbade bis 150° und erhält es, indem man fortdauernd Ammoniakgas darüber leitet, bei dieser Temperatur, so lange sich noch Wasser bildet, so erhält man ein braunes Pulver, Quecksilberstickstoff; verdünnte Salpetersäure zieht in der Kälte das etwa beigemengte Quecksilberoxydul aus, concentrirte erwärmte Salpetersäure zersetzt es. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich sogleich auf, indem sich Quecksilberchlorid und Salmiak bilden. Erhitzt, detoniren selbst kleine Mengen sehr heftig und unter Lichtentwickelung fast wie Jodstickstoff. Dasselbe findet Statt, wenn man es reibt, mit dem Hammer darauf schlägt, oder einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure darauf fallen läfst. Mit Kupferoxyd erhitzt, bildet es kein Wasser. Ist es vollkommen rein von Quecksilberoxydul und Oxyd, so besteht es nach diesem Verhalten aus Hg^3N.

Quecksilbercyanid, HgCy.

932. Quecksilbercyanid. Quecksilbercyanür scheint nicht zu existiren, denn das Oxydul, mit Cyanwasserstoffsäure übergossen, giebt Quecksilbercyanid und metallisches Quecksilber. Kocht man 2 Th. reines Berlinerblau mit 1 Th. Quecksilberoxyd und 8 Th. Wasser, so scheidet sich eine Verbindung von brauner Farbe aus, woraus durch Säuren Eisenoxyd ausgezogen wird, indem der Rückstand Berlinerblau giebt, die jedoch noch nicht näher untersucht worden ist; offenbar hat aber ein

Theil des Eisencyanids des Berlinerblau's mit dem Quecksilberoxyd sich zersetzt. Durch Verdampfen der filtrirten Auflösung bis zur Krystallisation, erhält man das Quecksilbercyanid, beim Erkalten derselben, in durchsichtigen, farblosen Krystallen. Enthalten diese Eisen, so dampft man sie zur Trochne ab und löst sie wieder in Wasser auf, wobei das Eisen zurückbleibt. Das Quecksilberoxyd zersetzt fast alle Cyanverbindungen. Das Cyanquecksilber wird von keiner Sauerstoffsäure zerlegt; von Salpetersäure wird es aufgelöst. Von den Wasserstoffsäuren wird es zersetzt; erhitzt, zerfällt es in Quecksilber und Cyangas. Es ist wasserfrei. Kocht man es mit Oxyd, so wird viel davon aufgelöst; die Auflösung reagirt alkalisch und giebt beim Verdampfen kleine Krystalle.

Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Cyankalium, mit andern Cyanmetallen,

Kaliumquecksilbercyanid erhält man, wenn man Quecksilbercyanid in Cyankalium auflöst; es krystallisirt in regulären Octaëdern, $K\,Cy + Hg\,Cy$. Natrium-, Barium-, Calcium-, Magnesiumquecksilbercyanid erhält man auf ähnliche Weise, wie die Kaliumverbindung, in Krystallen.

mit andern Salzen.

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit vielen Chlor-, Brom-, Jodmetallen, und mit vielen Sauerstoffsalzen. Man erhält diese Verbindungen, wenn man das Quecksilbercyanid mit diesen verschiedenen Verbindungen in Wasser auflöst und die warmen concentrirten Auflösungen zur Krystallisation hinstellt. Nur einige mufs man unter der Luftpumpe abdampfen. In bestimmbaren Krystallen oder krystallinisch erhält man die Verbindungen des Quecksilbercyanids mit Chlorkalium, $K\,Cl + Hg\,Cy + \dot{H}$, mit Chlornatrium, $Na\,Cl + Hg\,Cy$, mit Chlorwasserstoffammoniak, $NH^3\,H\,Cl + Hg\,Cy$, mit Chlorbarium, $Ba\,Cl + Hg\,Cy + 4\dot{H}$, mit Chlorcalcium, $Ca\,Cl + 2Hg\,Cy + 6\dot{H}$, mit Chlormagnesium, $Mg\,Cl + 2Hg\,Cy + 2\dot{H}$, mit Manganchlorür, $Mn\,Cl + Hg\,Cy + 3\dot{H}$, mit Chlorzink, $Zn\,Cl + 2Hg\,Cy + 6\dot{H}$, mit Chlornickel, $Ni\,Cl + Hg\,Cy$

$+ 6\dot{H}$, mit Chlorkobalt, $2CoCl + HgCy + 4\dot{H}$, mit Quecksilberchlorid, $HgCl + HgCy$, ferner mit Bromkalium, $KBr + 2HgCy + 4\dot{H}$, Bromnatrium, $NaBr + 2HgCy + 3\dot{H}$, Brombarium, $BaBr + 2HgCy + 6\dot{H}$, und Bromstrontium, $SrBr + 2HgCy + 6\dot{H}$, mit Jodkalium, $KJ + 2HgCy$, und Jodcalcium, $CaJ + 2HgCy + 6\dot{H}$.

Mit chromsaurem Kali, $2\dot{K}\ddot{C}r + 3HgCy$, oder $\dot{K}\ddot{C}r + 2HgCy$, und mit ameisensaurem Kali, $\dot{K}F + HgCy$, und ameisensaurem Ammoniak, erhält man es verbunden, wenn man die Auflösungen beider Salze mit einander mischt und zur Krystallisation abdampft.

Halb-Schwefelquecksilber, HgS.

933. **Schwefel und Quecksilber.** Halb-Schwefelquecksilber erhält man durch Zerlegung eines Oxydulsalzes mit Schwefelwasserstoff. Es ist ein schwarzes Pulver, welches bei erhöhter Temperatur sich in metallisches Quecksilber und Einfach-Schwefelquecksilber zerlegt.

Einfach-Schwefelquecksilber, HgS.

934. Fällt man Quecksilberoxydsalze, oder die dem Oxyd entsprechenden Verbindungen des Chlors u. s. w. mit Schwefelwasserstoff, so entsteht zuerst eine weifse Verbindung, welche aus der angewandten Quecksilberverbindung und Schwefelquecksilber besteht, z. B. $\dot{H}g\ddot{\ddot{N}} + 2HgS$, wenn man das salpetersaure, und $\dot{H}g^2\dddot{S} + HgS$, wenn man das schwefelsaure Quecksilberoxyd fällt. Das Quecksilberchlorid-Schwefelquecksilber, $HgCl + 2HgS$, wird nicht durch Wasser, Salpeter- oder Chlorwasserstoffsäure verändert. Mit Kali zerlegt es sich in eine Verbindung von Quecksilberoxyd mit Schwefelquecksilber und in Chlorkalium. Setzt man die Fällung mit Schwefelwasserstoffgas längere Zeit fort, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag, welcher Einfach-Schwefelquecksilber ist; erhitzt, sublimirt er sich und ändert sich vollständig in Zinnober um, ohne dafs dabei ein anderes Product sich bildet. Dieselbe Verbindung erhält man mit schwarzer Farbe, wenn man Schwefel und Quecksilber lange Zeit zusammen

reibt. Ein Gemenge dieses Körpers mit Schwefel wird als Arzneimittel angewandt, und ist unter dem Namen *Aethiops mineralis* bekannt. Man nimmt gleiche Theile Quecksilber und Schwefel, und setzt das Reiben so lange fort, bis Salpetersäure kein Quecksilber aus einer herausgenommenen Probe mehr auflöst, denn das Einfach-Schwefelquecksilber ist in Salpetersäure unlöslich; beigemengtes Quecksilber wird aber sogleich aufgelöst. Dieses Präparat besteht aus einem innigen Gemenge von Einfach-Schwefelquecksilber und Schwefel, welchen man leicht durch Schwefelkohlenstoff ausziehen kann.

Aethiops mineralis.

Zinnober.

Reibt man 6 Th. Quecksilber mit 1 Th. Schwefel zusammen und unterwirft das Gemenge der Sublimation, so erhält man Zinnober, dessen Darstellung im Grofsen nachher angeführt werden soll. Die Farbe des Zinnobers ist ein schönes Roth, mit etwas Gelb gemengt. Er verflüchtigt sich, ehe er schmilzt. Das Zinnobergas ist etwas bräunlich gefärbt und hat ein specifisches Gewicht von 5,39; es sind demnach in 1 Maafs desselben $\frac{1}{3}$ Maafs Schwefelgas und $\frac{2}{3}$ Maafs Quecksilbergas enthalten. In der Natur kommt der Zinnober in schönen Krystallen vor; sein specifisches Gewicht beträgt 8,1. Auf nassem Wege bereitet, kann man das Einfach-Schwefelquecksilber, welches man durch Schwefelwasserstoff erhält, leicht und schnell in das rothe umändern, wenn man es mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium bis zu einem bestimmten Punkt eindampft. Die Umänderung des schwarzen Pulvers in die rothe Verbindung beruht wahrscheinlich darauf, dafs sich der schwarze Körper in der Lösung einer Verbindung von Einfach-Schwefelquecksilber mit Schwefelkalium auflöst und herauskrystallisirt, und in der Stelle des herauskrystallisirten sich wieder neues auflöst, so dafs diese Erscheinung ganz von derselben Art ist, als wenn man einen pulverförmigen Niederschlag mit seiner concentrirten Auflösung stehen läfst, in welcher er sich nach und nach auflöst, indem aus derselben Auflösung sich Kry-

Eigenschaften,

Bildung desselben auf nassem Wege.

stalle aussondern, da das Lösungsvermögen der Körper durch die Krystallisationskraft vermindert wird; vielleicht kommt auch noch hinzu, dafs die rothe eine innigere Verbindung von Schwefel und Quecksilber als die schwarze ist. Erhitzt man den auf nassem Wege bereiteten Zinnober, bis er sich verflüchtigt, so wird er schwarz, und behält selbst zerrieben und sublimirt diese schwarze Farbe. Uebergiefst man das auf nassem Wege bereitete Schwefelquecksilber mit Beguins rauchendem Geist (s. o. §. 113.), so verwandelt es sich zuerst in ein metallisches Pulver und dieses nach einigen Tagen in feine Nadeln, krystallisirten Zinnober. Fällt man Quecksilberoxydul- oder Oxydsalze mit löslichen Schwefelsalzen, so fallen Verbindungen von Halb- oder Einfach-Schwefelquecksilber mit den sauren Schwefelmetallen nieder; sind diese flüchtig, wie z. B. das Fünffach-Schwefelarsenik, so sublimirt sich die Einfach-Schwefelquecksilber Verbindung unzersetzt. Schwarzes Einfach-Schwefelquecksilber löst sich in einer concentrirten Auflösung von Schwefelkalium auf. Dampft man die Auflösung bis zu einem bestimmten Punkt ein, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer Masse von feinen, farblosen Nadeln, $KS + HgS + 5\dot{\bar{H}}$. Mit Wasser übergossen, wird sie zerlegt, indem sich schwarzes Schwefelquecksilber ausscheidet. Erhitzt man Einfach-Schwefelquecksilber beim Zutritt der Luft, so zerlegt es sich in metallisches Quecksilber und schweflichte Säure. Mit kohlensauren und kaustischen Alkalien, oder mit alkalischen Erden geglüht, entwickelt sich Quecksilber, und ein Schwefelmetall und schwefelsaures Salz bleiben zurück, $4HgS$ und $4\dot{C}a = 4Hg$, $\dot{C}a\dddot{S}$ und $3CaS$. Die Auflösungen der kaustischen Alkalien und starken Säuren wirken nicht auf das Schwefelquecksilber ein; von Königswasser wird es aufgelöst.

Verbindung mit Schwefelkalium.

Amalgame.

935. Das Quecksilber verbindet sich mit den meisten Metallen, diese Verbindungen nennt man Amalgame; man erhält sie, indem man entweder die Metalle blos mit Quecksilber in Berührung bringt, oder sie damit er-

hitzt, oder ein lösliches Metallsalz durch Quecksilber fällt. Mit Kalium und Natrium verbindet sich das Quecksilber unter Entwickelung von Wärme, so dafs man nur kleine Mengen zusammen erhitzen darf, mit Gold und Silber zu krystallisirbaren Verbindungen. Löst man Gold oder Silber in kochendem Quecksilber auf, wovon man einen Ueberschufs nimmt, und läfst die Flüssigkeit erkalten, so findet man, dafs aus dem flüssigen Quecksilber eine bestimmte Verbindung herauskrystallisirt ist, welche man, wenn man das flüssige Quecksilber abprefst, ziemlich rein erhalten kann. Die Krystalle dieser Verbindungen, welche in Quecksilber aufgelöst waren, durchziehen beim Erkalten die ganze Masse, so wie man es auch bei einer erkalteten Auflösung des Schwefelwismuths in metallischem Wismuth und bei vielen Metalllegirungen beobachtet. In dem von den Krystallen abgeprefsten Quecksilber ist nur sehr wenig von dem andern Metall enthalten. Eine bestimmte Verbindung von Quecksilber und Silber, $AgHg^2$, erhält man in schönen Krystallen, wenn man ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber und 1 Th. Silber mit 3 Th. einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd und 2 Th. einer gesättigten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergiefst. Die Krystalle reihen sich in Verästelungen so an einander, dafs sie bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reichen; man nannte sie deshalb Dianenbaum.

Belegung des Glases mit Zinnamalgam.

936. Mit Zinnamalgam wird das Spiegelglas belegt. Man breitet Stanniol auf einem Tisch aus Steinplatten, deren Oberfläche horizontal sein mufs, aus, und giefst dann Quecksilber auf das Zinn, welches daran haftet und sich darauf verbreitet. Das Spiegelglas schiebt man so auf das Stanniol, dafs es nicht aus dem Quecksilber herauskommt und das Stanniol nicht berührt. Ist die ganze Platte auf das Stanniol aufgeschoben, so wird sie mit einem Gewicht beschwert und etwas geneigt, damit das überschüssige Quecksilber abläuft; dann beschwert

man die ganze Fläche mit Gewichten und neigt sie allmählig ein wenig. Zuletzt wird sie so geneigt, dafs eine Spitze nach unten gekehrt ist. Auf diese Weise läuft alles überschüssige Quecksilber ab, und das Zinn und Quecksilber, indem sie sich allmählig in Berührung mit dem Glase verbinden, haften fest daran. Das Spiegelamalgam wird wohl durch Silber verdrängt werden.

Vorkommen des Quecksilbers.

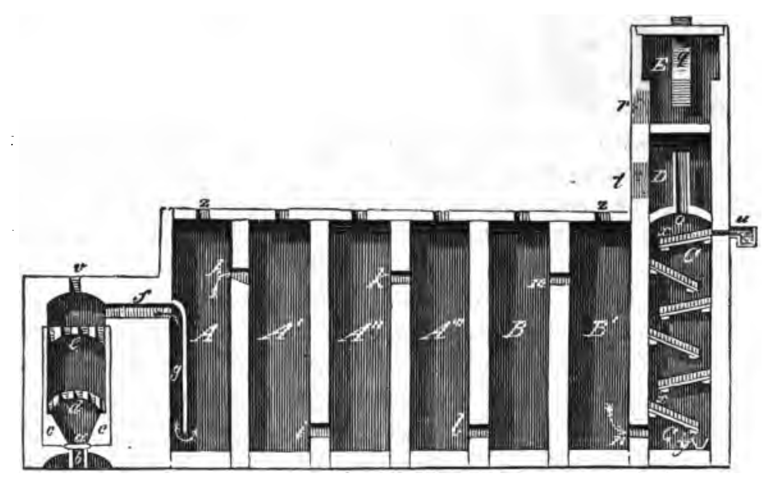
937. Fast alles Quecksilber wird aus dem Zinnober, welcher aus Schwefel und Quecksilber besteht, gewonnen. Mit dem Zinnober kommt in geringer Menge metallisches Quecksilber vor. Das Selenzinkquecksilber, das Quecksilberchlorür und das Silberamalgam sind sehr seltene Mineralien. Zu Idria in Illyrien, zu Almaden in Spanien und in Peru wird die gröfste Menge Quecksilber gewonnen; die Quantität, die man bei Zweibrücken und an andern Orten gewinnt, ist nur gering. In Idria kommt der Zinnober in einer besonderen Formation vor, welche zu den jüngsten Bildungen des Uebergangsgebirges zu gehören scheint; auf dem älteren Alpenkalk liegt nämlich ein sandiger Magnesiakalkstein (Korallenstein), auf diesem ein schwarzer Schiefer, und darauf ein Lager von Kalkbreccia, welche mit Zinnober durchdrungen ist, und auf diesem ein rother Sandstein. Zinnober findet man sehr selten rein, er ist gewöhnlich mit fremden Substanzen aufs Innigste verbunden. Die Stahlerze, welche 50 bis 60 p. C., die Lebererze, die 40 bis 50 p. C. Quecksilber enthalten, kommen im schwarzen Schiefer vor. Das Korallenerz enthält 15 bis 20 p. C. Quecksilber; die Ziegelerze, welche Schiefer oder Sandstein, mit Zinnober durchdrungen, sind, enthalten 10 bis 20 p. C. Die Erze werden zuerst in der Grube geschieden; die ärmeren werden aufbereitet, wie das Blei aus Silbererzen.

Darstellung des Quecksilbers zu Idria.

938. Die Darstellung des Quecksilbers aus dem Zinnober in Idria beruht darauf, dafs, wenn der Zinnober bei Zutritt der Luft erhitzt wird, der Schwefel desselben sich mit dem Sauerstoff zu schweflichter Säure verbindet, und Quecksilber metallisch und luftförmig sich aus-

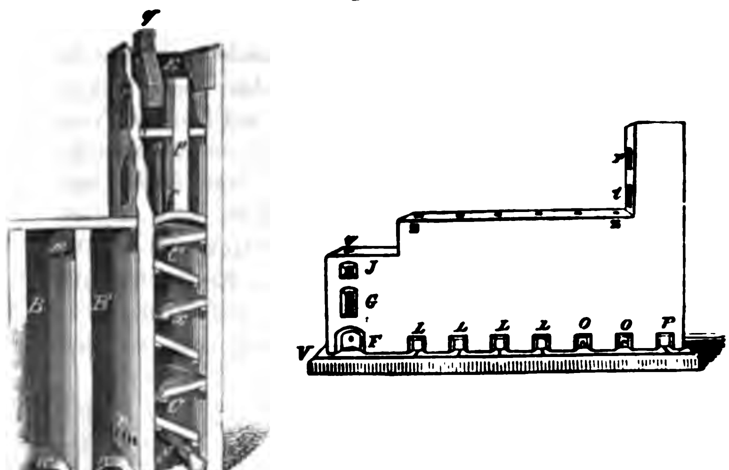
scheidet, wie man dieses leicht zeigen kann, wenn man ein kleines Stückchen Zinnober in einem offenen Glasrohr erhitzt.

Zwei Oefen sind mit einander verbunden, so dafs sie eine gemeinschaftliche Hinterwand haben; die Länge eines Ofens beträgt 90 Fufs. Auf das mit Löchern versehene Gewölbe *d* werden zuerst grofse zinnoberhaltige Steine so gelegt, dafs der Zug gehörig Statt findet und sie für die kleineren Erzstücke, welche man darauf schüttet, die Unterlage bilden. Bis zum Gewölbe *e* wird der Ofen mit Erz angefüllt. Sehr kleine Erzstücke füllt man in platte runde Schüsseln von 11 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Höhe; die Schüsseln stellt man auf den



Rost des Gewölbes *e* so dicht neben einander, dafs sie sich berühren, in 7 bis 8 Schichten über einander. Zur Verarbeitung des Schlieches, des Grubenkleins, des mit Rufs verunreinigten Quecksilbers u. s. w., hat man einen besonderen Doppelofen, welcher dem andern ganz ähnlich ist, und hauptsächlich nur dadurch verschieden, dafs in dem vorderen Raum drei Gewölbe, auf welche man nur Schüsseln stellt, befindlich sind. Ist der Ofen gefüllt, so werden die Eintra-

gangsöffnungen *G*, *J* zugemauert, und das Brennmaterial wird durch die Oeffnung *F* auf den Rost *a* geworfen.



Es wird zuerst nur sehr langsam gefeuert, damit die Feuchtigkeit entweichen kann. Erscheint der Rauch, welcher aus dem Schornstein fortgeht, dunkel, so verstärkt man die Hitze bis zum Glühen des Erzsatzes; ist dieses erfolgt, so wirft man noch einmal Brennmaterial auf den Rost, verschliefst die Thür und läfst den Ofen erkalten. Damit zum Erze hinreichend sauerstoffhaltige Luft zugeführt werde, sind unter dem Roste in dem Gemäuer *c* Kanäle angebracht. Die heifsen Gasarten strömen durch den Kanal *f* in die Kammer *A*, in welcher der Mantel *g* bewirkt, dafs sie bis nahe an den Boden heruntersteigen müssen; aus dieser Kammer strömen sie in die nächstfolgenden sechs Kammern, und zwar so, dafs, wenn sie in die eine Kammer oben, sie in die nächstfolgende unten einströmen. In der siebenten Kammer fliefst aus dem Behälter *a* fortdauernd kaltes Wasser auf das Brett *x*, und von diesem auf die andern Bretter, dem heifsen Luftstrom entgegen; zuletzt fliefst es in einen Behälter ab. Die letzten Spuren Quecksilber werden in den Rauchkammern *D* und *E* verdichtet. In die Kammer *D* strömen die Gasarten durch den Schorn-

stein *o* oben ein, und unten durch den Schornstein *s* in die Rauchkammer *E* aus; aus dieser entweichen sie durch den Schornstein *q* in die Luft. Entweicht kein Rauch mehr aus dem Schornstein, und findet man, indem man die Löcher *z* öffnet, dafs der Ofen gehörig erkaltet ist, so läfst man kalte Luft einströmen. Da der Boden der Kammern, welcher aus Lehm geschlagen wird, sich nach vorne neigt, so läuft während des Brandes das Quecksilber, welches sich in den vier ersten Kammern verdichtet, durch die Rinne *V V* sogleich in die Quecksilbersammlungskapelle, welche in der Verpackungskammer steht. In den Kammern *B B* verdichtet sich fast nur Wasser; das wenige Quecksilber, welches sich darin niederschlägt, sammelt sich, mit vielem Rufs verunreinigt, in den Kapellen *w w* an. Das mit Rufs, Mörtel und saurem Wasser verunreinigte Quecksilber, welches man durch Abkehren der Wände erhält, wird mit Asche versetzt und auf einer gegen die Quecksilberrinne geneigten Fläche mit hölzernen Keulen zerrieben. Das ausgedrückte Quecksilber fliefst in die Rinne, und der Rückstand wird in Schüsseln wieder beim nächsten Brand in den Ofen gesetzt. Das Quecksilber wird durch Zwillichbeutel filtrirt, und entweder in Beuteln, welche aus einem zusammengeschlagenen, sämisch gegerbten Hammelfell bestehen, oder in Flaschen aus Schmiedeeisen, welche in der Nähe von Idria verfertigt werden, verschickt. Die Beutel (kastilianische Verpackungsart) enthalten 50 Pfund und 10 Loth Aufgabe, die Flaschen 61 Pfund 22 Loth und 4 Loth Aufgabe.

bei Zweibrücken.

939. Bei Zweibrücken wird das Erz, welches Zinnober und Kalkerde enthält, in Flaschen von Gufseisen, welche man auf ähnliche Weise, wie bei der Darstellung der Nordhäuser Schwefelsäure, über und neben einander in einen Galeerenofen stellt, erhitzt. Die Flaschen versieht man mit thönernen Vorlagen, in welche man Wasser giefst, und die Fugen werden bis auf eine kleine Oeffnung mit Lehm verstrichen. Bei dieser Destillation verliert man nur sehr wenig Quecksilber, und gewifs viel

weniger als in dem Quecksilberofen; der Verbrauch an Brennmaterial ist bei dieser Methode jedoch viel gröfser. Der Procefs beruht darauf, dafs, wenn Schwefelquecksilber mit Kalkerde erhitzt wird, schwefelsaure Kalkerde und Schwefelcalcium sich bilden, und das Quecksilber luftförmig entweicht.

Darstellung des Zinnobers in Idria,

940. Zinnober wird als rothe Malerfarbe in so grofser Menge verbraucht, dafs allein in Idria 600 bis 1000 Centner dargestellt werden. Findet man hinreichend reines Erz, welches jedoch selten ist, so wird es als Malerfarbe verkauft. Die gröfste Menge Zinnober wird durch Sublimation, aber auch auf nassem Wege wird eine nicht unbedeutende Menge verfertigt. In Idria schüttet man gepulverten Schwefel und Quecksilber in kleine Fässer, die sich um ihre Axe drehen, indem eine gezahnte Stange, welche sich hin und her bewegt, in ein an jeder Tonne befestigtes gezahntes Rad eingreift. In jedes Fafs schüttet man 42 Pfund Quecksilber und 8 Pfund Schwefel; also etwas mehr Schwefel, als nothwendig ist, damit sich alles Quecksilber mit dem Schwefel verbindet; dies ist aber vortheilhaft, weil inwendig in den eisernen Sublimirgefäfsen sich eine Kruste von Schwefeleisen bilden kann, ohne dafs Zinnober zersetzt wird. Wenn im Sommer das Fafs zwei Stunden, im Winter drei Stunden in Bewegung war, so hat sich unter einer schwachen Temperaturerhöhung das Gemenge in ein kaffeebraunes Pulver verwandelt.

auf trocknem,

100 Pfund von diesem Pulver schüttet man in einen eisernen Sublimirkolben, welcher noch heifs von der vorhergehenden Sublimation ist, und auf den Kolben setzt man einen eisernen Helm, welchen man beschwert. Quecksilber und Schwefel verbinden sich beim Erhitzen des Kolbens unter Explosion; ist diese erfolgt, so setzt man statt des eisernen einen thönernen Helm auf und steigert die Hitze allmählig. Erscheinen im Rohre des Helms Dämpfe, welche sich ansetzen, so steckt man an das Rohr noch andere Röhren, und an diese eine Vorlage, in welcher man kleine Oeffnungen läfst, damit

Dämpfe entweichen können; alle andere Oeffnungen und Fugen werden mit Lehm verschmiert. Wenn die Sublimation vollendet ist, so läfst man den Apparat erkalten, zerschlägt darauf den Helm, und schlägt den in der Vorlage befindlichen Zinnober heraus. Den Zinnober, welcher sich in den Röhren angesetzt hat, stöfst man heraus, reinigt ihn mit einem Pinsel, und bringt ihn als Stückzinnober in den Handel. Was abfällt und mit Schwefel oder Quecksilber gemengt ist, wird wieder mit der nächsten Post sublimirt; das Uebrige wird zwischen Steinen, welche den gewöhnlichen Mühlsteinen ähnlich sind, gemahlen. Je länger man das Mahlen fortsetzt, desto feiner und heller wird der Zinnober. Der Zinnoberbrei wird zuerst mit kaltem Wasser angerührt, und, wenn dieses abgelassen, mit heifsem übergossen. Den Zinnober, welchen man 40 Stunden gemahlen hat, übergiefst man mit heifser Lauge, und den, welchen man 30 Stunden gemahlen hat, kocht man eine Viertelstunde lang damit; darauf wird er zu wiederholten Malen mit heifsem und kaltem Wasser gewaschen, und nachher in Schüsseln auf eisernen Platten, unter welche der Zug von den Sublimirgefäfsen geht, getrocknet. Der Zinnober wird in braungefärbten Hammelfellen verpackt, und zwar zu 25 Pfund. In Holland und verschiedenen andern Ländern stellt man gleichfalls Zinnober durch Sublimation dar; die Methode, welche man in Idria befolgt, ist jedoch die zweckmäfsigste. Ein Zusatz von Schwefelantimon vermehrt die Schönheit des Zinnobers nicht.

auf nassem Wege.

941. Auf nassem Wege stellt man den Zinnober in einem Kolben dar, welcher durch eine Vorrichtung in einer fortdauernden, schüttelnden Bewegung erhalten wird. Auf 300 Th. Quecksilber nimmt man 114 Th. Schwefel, 75 Th. Kali und 400 Th. Wasser. Man mufs das Gemenge bei 45° zu erhalten suchen; das verdampfende Wasser wird ersetzt. Man erhält den Zinnober in verschiedenen Nüancirungen, je nachdem man die Temperatur steigert und die Flüssigkeit sich concentri-

ren läfst, und schöner als durch die Sublimation, so dafs der gut bereitete dem besten chinesischen nicht nachsteht.

34. Tantal. 35. Niobium. 36. Pelopium.

Die Mineralien, welche unter dem Namen Tantalit bekannt sind, enthalten als wesentliche Basen Manganoxydul und Eisenoxydul, und drei verschiedene Säuren, die grofse Aehnlichkeit mit einander haben: Tantalsäure, Niobsäure und Pelopsäure. Das Gemenge dieser Säuren erhält man frei von den andern zugleich mit im Tantalit enthaltenen Substanzen, wenn man das geschlämmte Pulver mit dem Sechsfachen seines Gewichts an saurem schwefelsauren Kali so lange schmilzt, bis es sich vollständig auflöst. Uebergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, so bleiben im ungelösten Rückstande die Säuren, mit Schwefelsäure verbunden, zurück. Gewöhnlich enthalten sie noch Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, welche als fremde Beimengungen im Tantalit enthalten sind. Man übergiefst sie mit Ammoniak und mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak, wodurch diese Metalle in Schwefelmetalle umgeändert werden; Schwefelsäure verbindet sich mit dem Ammoniak, und die drei Säuren werden nicht zersetzt. Schwefelzinn und Schwefelwolfram lösen sich in der Flüssigkeit auf, und wenn man diese durch Auswaschen entfernt hat, so zieht man das Schwefeleisen durch Salzsäure aus und wäscht den Rückstand, worin die Hydrate der Säuren enthalten sind, mit Wasser aus.

Im Tantalit aus Finnland, der ein spec. Gew. von 7,0—7,6 hat, und im Yttrotantal von Fahlun ist Tantalsäure enthalten, in dem von Bodenmais (Columbit), dessen spec. Gew. 5,704, ungefähr gleiche Theile Pelop- und Niobsäure, der amerikanische besteht aus Niobsäure mit wenig Pelopsäure und hat ein spec. Gew. von 5,323. Im Aeschynit ist von diesen Säuren nur Niobsäure enthalten.

Von diesen drei Säuren ist die Tantalsäure am vollständigsten untersucht worden, von den beiden andern

wird eine sehr gründliche und weitläufige Untersuchung bald erscheinen. Was bisher darüber bekannt gemacht ist und hier angeführt werden wird, soll nur dazu dienen, um die Eigenthümlichkeit derselben und ihre Verschiedenheit von der Tantalsäure zu beweisen. Im Uebrigen darf man annehmen, dafs die Metalle der beiden Säuren und ihre Verbindungen ganz ähnliche Erscheinungen darbieten werden, wie die vom Tantal angeführten.

Darstellung des Tantals.

942. Tantal erhält man in zusammenhängenden, schwarzen Rinden, wenn man zu Tantalchlorid trockenes Ammoniakgas leitet, und die Verbindung bei einer sehr hohen Temperatur in einem Kohlenfeuer erhitzt, wobei sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Chlor verbindet. Auch kann man das Metall auf dieselbe Weise erhalten, wie Kiesel, indem man Fluortantalkalium mit Kalium mengt, erhitzt, und die Masse, wenn die Zersetzung unter Feuererscheinung erfolgt ist, mit Wasser auszieht und gut auswäscht.

Physikalische, chemische Eigenschaften desselben.

943. Das Pulver, welches zurückbleibt und metallisches Tantal ist, sieht eisengrau aus und nimmt unter dem Polirstahle Metallglanz an. Man hat es noch nicht geschmolzen. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es vollständig zu Tantalsäure. Mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser kann es gekocht werden, ohne dafs es sich im mindesten verändert. Mit Fluorwasserstoffsäure, besonders wenn Salpetersäure gegenwärtig ist, giebt es sogleich Fluortantal, und mit Kalihydrat geschmolzen, oxydirt es sich unter Wasserstoffentwickelung zu Tantalsäure. Mit Kohle geschmolzen, wird die Tantalsäure nur da, wo sie mit der Kohle in Berührung ist, zu einem zusammenhängenden Metall reducirt; dieses leitet die Elektricität, während das Pulver sie nicht leitet.

Das Tantal verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff. Die Tantalsäure enthält 11,513 Sauerstoff; die Zusammensetzung derselben wurde durch Oxydation des Schwefeltantals bestimmt. In den tantalsauren

Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure, wie 1 : 3. Der Sauerstoff des Tantaloxyds verhält sich zu dem der Säure, bei derselben Menge Metall, wie 2 : 3.

Tantaloxyd.

944. Das **Tantaloxyd**, $\dot{T}a$, erhält man, wenn man Tantalsäure im Kohlentiegel im Gebläseofen erhitzt. Es ist dunkelgrau und giebt zerrieben ein dunkelgraues Pulver. Es ritzt das Glas, wird von keiner Säure oxydirt, noch aufgelöst. Mit Kali geschmolzen, oxydirt es sich zu Tantalsäure. Es kommt in der Natur in einer Tantalitart von Finnland vor.

Tantalsäure. Darstellung.

945. Die **Tantalsäure**, welche man auf die oben angegebene Weise aus dem Tantalit von Finnland erhält, ist ein weifses Pulver, Tantalsäurehydrat, $\dddot{T}a\dot{H}^2$. Sie röthet das Lackmuspapier; erhitzt, giebt sie ihr Wasser ab und verliert diese Eigenschaft. Das Tantalsäurehydrat ist in kaustischem Kali auflöslich, und aus den kohlensauren Alkalien treibt es selbst bei der Kochhitze die Kohlensäure nicht aus. Vom zweifach-oxalsauren Kali wird sie, wenn man sie mit einer Auflösung desselben kocht, aufgelöst. Die schwefelsaure Tantalsäure löst sich in Salzsäure auf, und durch Schwefelsäure wird sie vollständig wieder ausgefällt. Krystallisirbare Verbindungen derselben mit Säuren oder Basen, mit Ausnahme des Natronsalzes (s. u. §. 951.), sind nicht bekannt. Bei der Glühhitze sieht die Tantalsäure gelb aus, erkaltet wird sie wiederum weifs.

Eigenschaften derselben.

Beim Tantalsäurehydrat kann man, wenn man es glüht, sehr oft die Erscheinung des Verglimmens beobachten. Die geglühte Tantalsäure ist in wässerigem Kali und andern Auflösungsmitteln unlöslich, nur wenn man sie mit zweifach schwefelsaurem Kali oder Natron schmilzt, erhält sie ihre vorige Löslichkeit wieder. Mit kohlensauren Alkalien geschmolzen, treibt sie die Kohlensäure aus. Die schwefelsäurehaltige Tantalsäure löst sich, so lange sie noch nafs ist, in concentrirter Salzsäure auf; setzt man ein wenig Zink zu dieser Flüssigkeit hinzu, so

färbt sie sich zuerst schön blau und nachher dunkelbraun, und Ammoniak fällt daraus einen dunkelbraunen Körper, welcher wahrscheinlich Tantaloxyd ist.

Schwefeltantal.

946. Schwefeltantal, $\overline{Ta}S^3$, erhält man, wenn man über Tantalsäure, welche man in einem Porzellanrohre so stark erhitzt, als das Rohr es zuläfst, Schwefelkohlenstoff leitet. Der Schwefel verbindet sich mit dem Tantal zu Schwefeltantal, und der Sauerstoff der Tantalsäure mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas. Das Rohr verschliefst man nach beendigter Operation und läfst es erkalten. Das Schwefeltantal, welches man so erhält, ist eine pulverförmige, graue, metallisch-glänzende Masse; beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es, indem schweflichte Säure entweicht und Tantalsäure sich bildet, welche etwas Schwefelsäure zurückhält, die man nur dadurch, dafs man sie mit kohlensaurem Ammoniak versetzt und glüht, austreiben kann. Durch Salpetersäure wird es nicht oxydirt, aber durch kochendes Königswasser. Mit kaustischem Alkali geschmolzen, löst es sich darin auf; übergiefst man die geschmolzene Masse mit Wasser, so scheidet sich Schwefeltantal wiederum aus.

Tantalchlorid.

947. Tantalchlorid, $\overline{Ta}\overline{Cl}^3$. Tantal in Chlorgas erhitzt, entzündet sich. Die gebildete gasförmige, gelblich-grüne Verbindung setzt sich als pulverförmige Masse an die kälteren Theile des Apparats ab. Mit Wasser in Berührung gebracht, zersetzt sie sich in Tantalsäure und Chlorwasserstoffsäure. Leitet man über erhitztes Schwefeltantal Chlor, so bildet sich Tantalchlorid und Chlorschwefel. Mengt man Tantalsäure mit Kohle und leitet Chlor darüber, so erhält man eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften etwas verschieden vom Tantalchlorid ist, und die vielleicht aus einer Verbindung von Tantalsäure mit Tantalchlorid besteht.

Tantalfluorid.

948. Tantalfluorid. Tantalsäurehydrat löst sich in Fluorwasserstoffsäure auf. Die wässerige Auflösung ist farblos. Bei 30° abgedampft, erhält man Krystalle,

welche aus einer Verbindung von Fluortantal mit Fluorwasserstoff bestehen; an der Luft verlieren sie die Fluorwasserstoffsäure und lösen sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf. Diese Tantalfluorwasserstoffsäure liefert Doppelverbindungen, wovon man einige krystallisirt erhalten kann.

Tantallegirungen.

949. Nur mit Eisen und Mangan hat man das Tantal verbunden. Die Legirungen lösen sich, mit Hinterlassung von Tantal, in Chlorwasserstoffsäure auf.

Niobium und Pelopium.

950. Die Niobsäure und Pelopsäure, welche man mit einander gemengt aus dem Tantalit von Bodenmais erhält, kann man am besten von einander getrennt erhalten, wenn man in einem stark erhitzten Rohr über das mit Kohle vermischte Gemenge, hinter welches man eine Schicht Kohlen geschüttet hat, Chlorgas leitet. Man erhält alsdann ein gelbes, leicht schmelzbares und flüchtiges Chlorid, und ein weifses, nicht schmelzbares, weniger flüchtiges. Dieses ist Niobiumchlorid, jenes Pelopchlorid. Das Pelopchlorid ist dem Tantalchlorid sehr ähnlich, beide fangen an, schon vor dem Schmelzen sich zu verflüchtigen. Das Pelopchlorid schmilzt bei 212°, das Tantalchlorid bei 221°. Mit Wasser übergossen, zersetzen sich Pelop- und Niobchlorid, wie das Tantalchlorid, in die Säuren und Chlorwasserstoff, wovon sie nicht aufgelöst werden und durch Auswaschen vollkommen zu trennen sind. Beide Säuren zeigen, wie die Tantalsäure, wenn aus ihren Hydraten zuerst das Wasser entfernt und sie dann stärker erhitzt werden, starke Verglimmungserscheinungen. Die Tantalsäure ist beim Glühen weifs, die Pelopsäure hat einen Stich ins Gelbliche, die Niobsäure ist stark gelb; beim Erkalten werden sie wieder weifs. Die geglühten Säuren der beiden Metalle sind auf nassem Wege in fast allen Reagentien unlöslich. Durch Wasserstoff, in der Glühhitze behandelt, erleiden sie sie keinen Gewichtsverlust, mit Schwefelwasserstoff bei sehr hoher Temperatur behandelt, giebt die Tantalsäure keine Spur von Wasser, Niobsäure und Pelopsäure ändern sich dagegen in die Schwefelmetalle um.

Das Niobium und Pelopium erhält man aus den Chlorverbindungen auf dieselbe Weise, wie das Tantal aus dem Tantalchlorid. Das Pelopium gleicht am meisten dem Tantal. Das Niobium erhält man pulverförmig und schwarz, gegen oxydirende Substanzen verhalten sie sich wie das Tantal.

Eigenschaften der beiden Metalle.

Versetzt man die Chloride der drei Metalle mit concentrirter Schwefelsäure, so lösen sie sich darin auf; werden die Lösungen mit Wasser verdünnt, so enthält das saure Wasser nur Spuren von Tantalsäure, die Pelopsäure nur zum Theil, die Niobsäure aber vollständig gelöst. Kocht man die Auflösungen, so scheiden sich die Säuren vollständig aus.

Pelopsaures und niobsaures Natron krystallisiren.

951. Schmilzt man die drei Säuren mit Kalihydrat, so lösen sie sich darin auf, und die geschmolzene Masse löst sich vollkommen in Wasser. Die Natronverbindungen, auf ähnliche Weise dargestellt, lösen sich nicht in einer Flüssigkeit, die Natron enthält. Wenn man daher die geschmolzene Masse mit wenig Wasser auszieht, so löst dieses das überschüssige Natron auf, und die Natronverbindungen bleiben zurück, die sich alsdann in reinem Wasser auflösen. Setzt man zu dieser Lösung langsam und vorsichtig eine concentrirte Natronlösung hinzu, so kann man alle drei Natronsalze krystallisirt erhalten, das niobsaure Natron in grofsen Krystallen; die Auflösung dieses Salzes kann gekocht werden, ohne dafs sie sich trübt. Werden die Auflösungen des pelopsauren und tantalsauren Natrons gekocht, so zerlegen sie sich, indem ein unlöslicher weifser Niederschlag, der ein saures Natronsalz ist, sich ausscheidet. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, treiben die Säuren die Kohlensäure aus. Wird die Auflösung der Natronsalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure sauer gemacht, so bewirkt Galläpfeltinctur in der tantalsauren Lösung einen lichtgelben, in der pelopsauren einen orangegelben und in der niobsauren einen dunkel orangerothen Niederschlag. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür bringt

im tantalsauren Natron einen gelben, im pelopsauren einen bräunlich rothen und im niobsauren einen rothen Niederschlag hervor. Schmilzt man die drei Säuren mit saurem schwefelsauren Kali, so lösen sie sich darin zu einer klaren Masse auf, beim Kochen mit Wasser bleiben die Säuren, mit Schwefelsäure verbunden, zurück, doch kann man diese Verbindungen nicht von bestimmter Zusammensetzung erhalten, denn durch anhaltendes Waschen kann man die Schwefelsäure vollständig entfernen.

Setzt man zu der Auflösung der Natronsalze Schwefelsäure hinzu, und stellt dann eine Zinkstange hinein, so nehmen die ausgeschiedenen Säuren sehr bald eine blaue Farbe an.

Das Tantal hat seinen Namen vom Tantalus, das Niobium von der Niobe, der Tochter, und das Pelopium vom Pelops, dem Sohn des Tantalus.

36. Titan.

Darstellung des Titans.

952. Titansäure mit einem Sechstel ihres Gewichts Kohlenpulver gemengt, hinterläfst, im Kohlentiegel und im Gebläseofen erhitzt, metallisches Titan im zusammengesinterten Zustande, da es in der stärksten Hitze des Gebläseofens nicht schmilzt. Es hat eine rothe Farbe. In schönen Krystallen und in gröfseren Massen erhält man es gelegentlich beim Verschmelzen von Eisenerzen, die Titansäure enthalten. Es sitzt nämlich in den Eisenmassen, welche sich im Gestell des Ofens gebildet haben (Eisensauen), und ist zugleich mit Halb-Schwefeleisen und mit Schlacken gemengt. Diese fremden Beimengungen und das Eisen kann man durch Auflösung in Säuren wegnehmen und Titan im isolirten Zustande sich verschaffen. In den Hohöfen beim Mägdesprung, auf der Königshütte und in England, so wie an vielen andern Orten, ist es auf diese Weise gefunden worden.

953. Die Krystalle sind Würfel; sie haben eine rothe Farbe und sind härter als Quarz; ihr spec. Gewicht beträgt 5,3. Das Titan ist in allen Säuren, ausgenommen in einem Gemenge von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure, unlöslich. Mit Salpeter geschmolzen, oxydirt es sich langsam zu Titansäure. Leitet man zu Titanchlorid Ammoniakgas so lange, als noch etwas davon aufgenommen wird, und erhitzt die entstandene Verbindung, während man mit Hinüberleiten des Ammoniakgases fortfährt, so bleibt metallisches Titan zurück. Es ist kupferroth, stark glänzend und in dünnen Schichten mit grüner Farbe durchsichtig, wie Gold und Kupfer. In diesem lockeren Zustande läfst es sich an der Luft entzünden und ist in Königswasser löslich.

Eigenschaften.

Das Titan verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Titanoxyd und zu Titansäure. Die Titansäure entspricht dem Titanchlorid, dessen Zusammensetzung man vermittelst salpetersauren Silberoxyds und durch die Bestimmung der Titansäure, die es bildet, ermittelt hat. 100 Theile Sauerstoff sind darin nach einigen Versuchen mit 303,662, nach andern mit 295,81 verbunden. Die Titansäure, der Rutil, ist isomorph mit dem Zinnoxyd, dem Zinnstein; sie enthält demnach auf 1 Atom Metall 2 Atome Sauerstoff.

954. Titanoxyd erhält man, wenn man Titansäure im Kohlentiegel der stärksten Hitze des Gebläseofens aussetzt; wo sie mit der Kohle in Berührung war, hat sich eine dünne Schicht von rothem metallischen Titan gebildet. Im Innern ist sie in eine Masse verändert, welche schwarz aussieht, in allen Säuren unlöslich ist und nicht davon verändert wird, aber, sowohl beim Zutritt der Luft erhitzt, als, mit Salpeter geschmolzen, sich oxydirt.

Titanoxyd.

955. Die Titansäure kommt gut krystallisirt in der Natur vor, und zwar in drei von einander wesentlich ver-

Titansäure, $\dot{T}i$.

Vorkommen derselben.

schiedenen Krystallformen: als *Rutil* von 4,255, als *Brookit* von 4,13 und als *Anatas* von 3,924 spec. Gewicht. Werden Brookit und Anatas sehr stark erhitzt, so bekommen sie das spec. Gew. des Rutils und das spec. Gew. der künstlich dargestellten Titansäure steigt von dem des Anatases bis zu dem des Rutils je nach der Insität und Dauer der Hitze, welcher sie ausgesetzt wird. Die weifse Säure nimmt dabei zuletzt die braune Farbe des Rutils an. Diese Mineralien, so wie der *Sphen (Titanit)*, eine Verbindung von kieselsaurer und titansaurer Kalkerde, sind selten; häufiger kommt das *Titaneisen (Iserin)*, welches aus titansaurem Eisenoxydul und aus Eisenoxyd besteht, vor.

Darstellung aus dem Titaneisen.

Aus dem Titaneisen kann man die Titansäure rein erhalten, wenn man das gepulverte und geschlämmte Mineral mit Schwefel schmilzt. Der Schwefel wirkt nicht auf die Titansäure, er zersetzt aber das oxydirte Eisen, welches dadurch in Schwefeleisen umgeändert wird, das man in Salzsäure auflöst; den Rückstand schmilzt man mit zweifach-schwefelsaurem Kali, löst die Masse in Wasser auf und fällt die Titansäure durch Ammoniak, setzt zu dem Niederschlag Schwefelwasserstoff-Ammoniak hinzu und leitet schweflichte Säure so lange hindurch, bis die Titansäure völlig weifs erscheint. Sie wird dann wieder in Schwefelsäure aufgelöst und durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag, $2\ddot{\mathrm{Ti}}+\ddot{\mathrm{H}}$, ist weifs, er enthält etwas Ammoniak; erhitzt, verglimmt er, und läfst reine Titansäure zurück, die in Wasser und Säuren unlöslich ist. Bei erhöhter Temperatur ist sie gelb; sie ist unschmelzbar. Kocht man eine verdünnte wässerige Auflösung von Titanchlorid oder von schwefelsaurem Titanoxyd längere Zeit, so sondert sich die Titansäure als unlösliche Modification aus, welche beim Glühen keine Feuererscheinung zeigt. Krystallisirbare Verbindungen der Titansäure mit Säuren sind nicht bekannt. Uebergiefst man Titansäure mit Schwefelsäure, welche man mit der Hälfte ihres Gewichts

Eigenschaften derselben.

Wasser verdünnt hat, und digerirt sie damit, bis das Wasser und ein Theil der Schwefelsäure verdampft sind, so erhält man eine in Wasser lösliche neutrale Verbindung.

Titansaure Salze.

Die Niederschläge, welche man erhält, wenn man Schwefelsäure, Oxalsäure und einige andere Säuren zu einer Auflösung des titansauren Kali's in Salzsäure hinzusetzt, enthalten einen grofsen Ueberschufs an Titansäure, so dafs sie als sehr basische Salze anzusehen sind. Schmilzt man Titansäure mit kohlensaurem Kali, so treibt sie so viel Kohlensäure aus, dafs der Sauerstoff des damit verbundenen Kali's zum Sauerstoff der Titansäure sich wie 1 : 2 verhält. Zieht man diese Verbindung mit Wasser aus, so bleibt die Titansäure, mit einer geringeren Menge Kali verbunden, zurück. Stellt man eine Zinkstange in eine Auflösung von Titansäure und Salzsäure, so scheidet sich ein violettes Pulver aus, welches an der Luft sich schnell zu Titansäure oxydirt und wahrscheinlich eine Verbindung von Titansäure mit Titanoxyd ist.

Schwefeltitan, TiS^2.

956. Schwefeltitan erhält man wie das Schwefeltantal. Es ist eine grüne Masse, welche, gedrückt, dunkelgelb und metallisch aussieht. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Titansäure; Chlorwasserstoffgas entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas. Mit kaustischem Kali zersetzt es sich zu titansaurem Kali und Schwefelkalium. Schwefelwasserstoff und Titansäure wirken nicht auf einander. Ein Gemenge von Titansäure, Schwefel und kohlensaurem Kali, im Gebläseofen erhitzt, läfst, mit Wasser übergossen, Schwefeltitan in goldgelben Blättchen zurück, welche man durch Abschlämmen rein erhalten kann.

Titanchlorid, $Ti\text{Gl}^2$.

957. Titanchlorid erhält man, wenn man zu erhitztem Titan Chlor treten läfst, oder wenn man über ein Gemenge von Titansäure oder feingeriebenem Rutil

und Kohle, welches man erhitzt, Chlor leitet. Durch Schütteln mit Quecksilber und Rectificiren über Kaliumamalgam erhält man es rein von Chlor. Es kocht bei 135°, und bildet ein farbloses Gas, dessen specifisches Gewicht man zu 6,836 gefunden hat; in 1 Maafs desselben sind demnach 2 Maafs Chlor enthalten. Gegen das Wasser verhält es sich dem Zinnchlorid ähnlich; an der Luft bildet es dicke, weifse Dämpfe; zieht es allmählig Feuchtigkeit an, so bilden sich in der Flüssigkeit Krystalle. In Wasser geworfen, bringt es eine starke Erhitzung hervor; vermeidet man diese Erhitzung, so löst es sich vollkommen darin auf. Erhitzt man die Auflösung, so sondert sich Titansäure in der in Säuren unlöslichen Modification aus, und Chlorwasserstoffsäure wird frei.

Verbindungen desselben. Titanchlorid verbindet sich mit Ammoniak und Phosphorwasserstoffgas, wenn man diese zum Titanchlorid hinzuleitet. Mit Chlorschwefel bildet es eine Verbindung, die bei einer niedrigen Temperatur krystallisirt.

Titanfluorid. 958. Titanfluorid erhält man, wenn man gepulverten Flufsspath und Titansäure mit rauchender Schwefelsäure in einer Retorte destillirt. Es ist eine farblose Flüssigkeit.

36. Vanadin.

Vorkommen des Vanadins. 959. Das Vanadin kommt in einigen Eisenerzen, z. B. in denen des Tabergs vor, und geht in das Roheisen über, aus dessen Frischschlacken man es gewinnen kann und zuerst erhalten hat; in den oberschlesischen Eisenerzen und in denen von Vorderberg in Steiermark findet es sich gleichfalls. In Mexico, in Schottland und am Ural kommt vanadinsaures Bleioxyd und an letzterem Orte vanadinsaures Kupferoxyd vor. In der Kupferschieferformation von Thüringen und in allen Producten, welche man durch Verschmelzen des Kupferschiefers er-

hält, ferner im Uranpecherz ist Vanadin gefunden worden. Wie man aus dem vanadinsauren Bleioxyd, *Vanadinbleierz*, $(Pb\,Cl + 2\dot{P}b) + \dot{P}b^3 \ddot{V}$, am leichtesten das vanadinsaure Ammoniak und die Vanadinsäure erhält, wird bei diesen Substanzen angeführt werden.

Darstellung.

960. Erhitzt man gleiche Theile geschmolzener Vanadinsäure und Kalium in einem Porzellantiegel, so geschieht die Reduction fast augenblicklich und so heftig, dafs man den Deckel des Tiegels darauf befestigen mufs. Die erhitzte Masse mit Wasser übergossen, läfst reines Vanadin als schwarzes Pulver zurück. Zusammenhängend erhält man es, wenn man Vanadinchlorid zuerst (in der Kugel eines Kugelrohrs) mit Ammoniakgas vollständig sättigt, und dann, indem man fortdauernd Ammoniakgas darüber streichen läfst, die Kugel mit einer Spirituslampe erhitzt, wobei Salmiak und Stickstoff fortgehen; das Vanadin bleibt als silberweifse Masse zurück.

Eigenschaften.

661. Es gleicht dem Molybdän; es ist nicht geschmeidig. Das poröse Vanadin entzündet sich, beim Zutritt der Luft erhitzt, und verbrennt zu schwarzem Vanadinoxyd. Weder Schwefelsäure, noch Chlorwasserstoffsäure, noch die Hydrate der Alkalien verändern es. Salpetersäure und Königswasser lösen es leicht zu einer blauen Flüssigkeit auf. Durch Zink wird es aus keiner Verbindung gefällt.

Verbindungen desselben mit Sauerstoff.

Das Vanadin verbindet sich in drei verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff, zu Vanadinsuboxyd, Vanadinoxyd und Vanadinsäure; bei gleicher Menge Metall verhalten sich die Sauerstoffmengen in diesen Oxydationsstufen wie 1 : 2 : 3. In den neutralen vanadinsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1 : 3; es enthält demnach die Vanadinsäure, $\dddot{V}$, 3 Atome Sauerstoff.

Die Zusammensetzung der Vanadinsäure wurde durch Reduction der Vanadinsäure zu Vanadinsuboxyd ermittelt; die des Vanadinsuboxyds, indem die Quantität Va-

nadinsäure bestimmt wurde, welche zurückbleibt, wenn man Vanadinsuboxyd in Chlor erhitzt; die des Oxyds durch Analyse des schwefelsauren Vanadinoxyds, und die der vanadinsauren Salze durch die Analyse des vanadinsauren Baryts und vanadinsauren Ammoniaks.

Vanadinsuboxyd, $\dot{V}$.

962. Das Vanadinsuboxyd erhält man, wenn man Vanadinsäure vermittelst Wasserstoffgas bei der Rothglühhitze reducirt. Wie hoch man auch die Hitze steigern mag, so wird das Vanadinsuboxyd nicht weiter zersetzt. Es ist schwarz; an der Luft oxydirt es sich.

Vanadinoxyd, $\ddot{V}$.

963. Vanadinoxyd. Setzt man zu einem blauen Vanadinsalze kohlensaures Kali hinzu, so fällt Vanadinoxydhydrat nieder. Es ist grauweiſs; getrocknet, bekommt es einen Stich ins Bräunliche. Damit es sich nicht durch den Sauerstoff der Luft oxydire, muſs man es mit Wasser beim Auswaschen bedeckt halten, zwischen Papier auspressen und im luftleeren Raume trocknen. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt es Wasser ab und das Oxyd bleibt als schwarzes Pulver zurück: es löst sich dann nur langsam, aber vollständig in Säuren auf. Die Auflösung ist blau. Auch mit Alkalien verbindet es sich; von zweifach kohlensaurem Kali wird es mit blauer Farbe gelöst.

Vanadinoxydsalze.

Die Vanadinoxydsalze werden durch kaustische und kohlensaure fixe Alkalien gefällt; der Niederschlag wird durch überschüssiges Alkali wieder aufgelöst. Durch Schwefelwasserstoffgas werden sie nicht, durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak schwarz gefällt. Der Niederschlag löst sich in einem Ueberschuſs des Fällungsmittels wieder auf.

Schwefelsaures,

964. Schwefelsaures Vanadinoxyd bildet sich, wenn man Vanadinoxyd in Schwefelsäure auflöst. Beim Abdampfen sondert es sich als eine Krystallkruste ab. In kochendem Wasser löst es sich auf. Läſst man die Auflösung eine Zeit lang stehen, so erhält man es daraus in schönen blauen Krystallen, $\ddot{V}\dddot{S}^2+4\dot{\bar{H}}$.

phosphorsaures,

965. Phosphorsaures Vanadinoxyd erhält man in Krystallen, die an der Luft zerfliefsen, wenn man zu einer concentrirten Auflösung dieses Salzes Phosphorsäure im Ueberschufs hinzusetzt.

essigsaures Vanadinoxyd.

966. Auch essigsaures Vanadinoxyd kann man krystallinisch erhalten.

Gegen starke Basen verhält sich das Vanadinoxyd wie eine Säure. Die Verbindungen mit Alkalien sind löslich, ihre Lösungen sehen dunkelbraun aus; die mit andern Basen sind unlöslich. Das Vanadinoxyd, mit einer Basis verbunden, oxydirt sich rasch beim Zutritt der Luft zu Vanadinsäure.

Vanadinoxyd-Kali.

967. Vanadinoxyd-Kali erhält man, wenn man, unter Erwärmung, Vanadinchlorür mit überschüssigem kaustischen Kali versetzt, so dafs der entstandene Niederschlag wieder aufgelöst wird. Beim Erkalten sondert sich das Vanadinoxyd-Kali aus der Auflösung, welche man vor dem Zutritt der Luft schützen mufs, in Krystallen aus. Vanadinoxydsalze werden durch Ammoniak braun gefällt; diese Fällung ist Vanadinoxyd-Ammoniak, welches in einer ammoniakalischen Flüssigkeit unlöslich ist, sich aber in reinem Wasser mit brauner Farbe auflöst.

Vanadinsäure, $\dddot{V}$.

968. Vanadinsäure. Erhitzt man vanadinsaures Ammoniak beim Zutritt der Luft, so bleibt Vanadinsäure rein zurück. Sie sieht braunroth aus. Bei der Glühhitze giebt sie noch keinen Sauerstoff ab. Erkaltet krystallisirt sie; sie sieht alsdann orangeroth aus. Die Vanadinsäure bedarf mehr als 1000 Th. kochenden Wassers zu ihrer Auflösung. Beim Erkalten sondert sich aus der Auflösung nichts aus; auch beim Verdampfen derselben kann man die Vanadinsäure nicht in erkennbaren Krystallen erhalten. Auf nassem Wege ist die Vanadinsäure nicht darzustellen. Man erhält sie entweder mit einer Basis oder einer Säure verbunden. Sie wird durch viele Substanzen, durch Oxalsäure, Zucker, Alkohol, durch schweflichte Säure u. s. w. zu Oxyd reducirt. In

Chlorwasserstoffsäure löst sie sich auf; es findet aber bald eine Bildung von Chlor Statt. In dieser Auflösung kann man Platin und Gold auflösen. Die Vanadinsäure ist in Salpetersäure wenig löslich.

Verbindungen derselben mit Säuren.

969. Die Vanadinsäure verbindet sich mit starken Säuren und mit Basen. Löst man Vanadinsäure mit Hülfe der Wärme in Schwefelsäure auf und verdampft die überschüssige Säure, so erhält man schwefelsaure Vanadinsäure in rothbraunen Krystallschuppen. Setzt man zu vanadinsaurem Kali etwas Schwefelsäure hinzu, und läfst die Auflösung freiwillig verdunsten, so erhält man gelbe Körner, welche aus schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Vanadinsäure bestehen. Das interessanteste Doppelsalz ist jedoch eine Verbindung von phosphorsaurer Kieselsäure mit phosphorsaurer Vanadinsäure, $\dddot{Si}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + \dddot{V}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}} + 6\dot{\overline{H}}$, welche man erhält, wenn man phosphorsaures, kieselsaures und vanadinsaures Natron in Salpetersäure auflöst, die Auflösung eindampft, bis eine grützförmige Masse übrig bleibt, welche man mit kaltem Wasser etwas auswäscht, darauf zwischen Löschpapier ausprefst und dann in Wasser wieder auflöst. Aus der gelben Auflösung erhält man beim freiwilligen Verdampfen derselben die Verbindung in krystallinischen Schuppen.

Vanadinsaure Salze.

970. Die Vanadinsäure bildet basische und neutrale Salze. Die basischen sind orangeroth, die neutralen gelb; doch kann man die Salze starker Basen auch farblos erhalten, z. B. die der Alkalien und alkalischen Erdarten, und die des Zinkoxyds, des Kadmiumoxyds und des Bleioxyds. Das gelbe Salz geht nämlich bei Erwärmung, und zwar bei einer Temperatur, die noch unter 100° ist, schnell ins Farblose über, es mag aufgelöst sein, oder blofs in der Flüssigkeit, die man erwärmt, liegen. Die Salze, welche farblos werden können, verlieren die gelbe Farbe, wenn man sie eine Zeit lang sich selbst überläfst, besonders wenn ein Ueberschufs von Basis zugegen ist. Versetzt man ein lösliches

Barytsalz mit der Auflösung eines farblosen vanadinsauren Salzes, so fällt vanadinsaure Baryterde als gelbe gelatinöse Masse nieder, welche, wenn man sie stehen läfst, weifs wird; durch Erwärmen fällt sie zusammen und wird plötzlich weifs. Die Zusammensetzung der gelben und weifsen Salze ist vollkommen dieselbe, so dafs sie isomerische Verbindungen sind.

971. Vanadinsaures Kali. Man kann es durch Abdampfen nicht krystallisirt erhalten. Versetzt man eine kochend heifse Auflösung von vanadinsaurem Kali allmählig mit Essigsäure im Ueberschufs, so sondert sich zweifach-vanadinsaures Kali in kleinen Krystallen ab. Das saure vanadinsaure Kali erhält man bei langsamem Verdunsten in schönen und grofsen Krystallen.

Vanadinsaures Kali.

972. Das vanadinsaure Ammoniak ist von Interesse, weil man vermittelst desselben die verschiedenen Vanadinverbindungen rein erhalten kann. Vanadinsaures Bleioxyd, welches in der Natur vorkommt, wird in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit Schwefelsäure im Ueberschufs versetzt, um das Bleioxyd zu fällen. Die Auflösung wird mit Ammoniak gesättigt und mit so viel Salmiak versetzt, als die Flüssigkeit aufnehmen kann; dabei scheidet sich vanadinsaures Ammoniak, welches in einer concentrirten Salmiakauflösung unlöslich ist, als weifses Pulver aus, das man zuerst mit einer Salmiakauflösung, und dann mit verdünntem Alkohol auswäscht. In kochendem Wasser aufgelöst, erhält man aus der kalten Auflösung eine Rinde von krystallinischen Körnern; in gröfseren Krystallen kann man es nicht erhalten. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich. Das saure Salz erhält man wie das Kalisalz; seine Auflösung ist orangeroth; bei freiwilligem Verdampfen derselben erhält man es in grofsen Krystallen.

Vanadinsaures Ammoniak.

Darstellung von vanadinsaurem Ammoniak.

973. Das saure, so wie das neutrale Baryt-, Strontian- und Kalksalz, sind in Wasser etwas löslich. Das saure Kalksalz kann man in ziemlich grofsen

Vanadinsaure Baryt-, Strontian-, Kalkerde,

Magnesia

rothen Krystallen erhalten. Die vanadinsaure Magnesia ist leicht löslich. Mehrere Metallsalze, z. B. das Manganoxydulsalz, sind in Wasser löslich; andere, z. B. das vanadinsaure Bleioxyd, sind in Wasser unlöslich.

Vanadinsaures Bleioxyd.

974. Das natürliche vanadinsaure Bleioxyd besteht aus einer Verbindung von basisch vanadinsaurem Bleioxyd, verbunden mit Chlorblei und Bleioxyd, $Pb\,Gl + 2\dot{P}b + \dot{P}b^3\ddot{V}$.

Vanadinsaures Vanadinoxyd

975. Vanadinsaures Vanadinoxyd. Vanadinoxyd in einer Flasche 24 Stunden aufbewahrt und dann mit Wasser übergossen, giebt zuerst eine grüne, beim Auswaschen aber eine schöne purpurrothe Auflösung. An der Luft wird sie bald grün. Läfst man Vanadinoxyd an der Luft trocknen, und digerirt es nachher mit etwas Wasser, so erhält man eine tief grüngefärbte Auflösung. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man ein neutrales Vanadinoxydsalz mit neutralem vanadinsauren Kali fällt; sind die Auflösungen concentrirt, so fällt sie als dunkles Pulver nieder ($\ddot{V}\ddot{V}^2$). Durch einen Ueberschufs von Kali wird sie zersetzt, indem sich vanadinsaures Kali und ein brauner Niederschlag, Vanadinoxyd-Kali, bilden. Fällt man ein neutrales Vanadinoxydsalz mit zweifach-vanadinsaurem Kali, so erhält man ein noch dunkleres Pulver, dessen verdünnte wässerige Auflösung gelblichgrün ist. Diese Verbindungen oxydiren sich an der Luft und werden orangefarben. Durch freiwilliges Verdunsten ihrer Auflösungen erhält man orangefarbene Krystalle, welche in 22 Th. Wasser löslich sind.

Vanadinchlorid, $V\,Gl^2$.

976. Vanadinchlorid. Löst man Vanadinsäure in concentrirter Salzsäure auf, so entwickelt sich Chlor, und Vanadinchlorid bildet sich. Um die vollständige Bildung des Chlorids zu bewirken, leitet man etwas Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit. Krystallisirt kann man es nicht erhalten, auch nicht im wasserfreien Zustande.

Vanadinsuper-

977. Vanadinsuperchlorid, $V\,Gl^3$, erhält man,

wenn man Chlor über ein glühendes Gemenge von Kohle und Vanadinsuboxyd leitet. Es ist eine blafsgelbe Flüssigkeit, welche jenseits 100° kocht und an der Luft röthlichgelbe Dämpfe verbreitet, indem sie sich durch das Wasser der Luft zersetzt und Vanadinsäure sich ausscheidet; mit Wasser versetzt, giebt es eine blafsgelbe Auflösung, aus welcher sich Chlor entwickelt.

chlorid, VCl^3.

978. Schwefel und Vanadin kann man direct nicht mit einander verbinden, selbst nicht, wenn man das Metall in Schwefelgas stark erhitzt. Es sind nur zwei Schwefelungsstufen bekannt, die eine entspricht dem Oxyd, die andere der Säure.

Schwefel und Vanadin.

979. Zweifach-Schwefelvanadin erhält man, wenn man über glühendes Vanadinsuboxyd Schwefelwasserstoffgas leitet, indem Wasser und Wasserstoff frei werden. Es ist schwarz; in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich. Von Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Vanadinoxyd oxydirt. Versetzt man die Vanadinoxydsalze mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak oder mit einem schwefelwasserstoffsauren Schwefelmetall, so erhält man das gebildete Schwefelmetall, mit der Schwefelbasis verbunden, aufgelöst. Zersetzt man diese durch Hinzufügung einer Säure, so fällt das Zweifach-Schwefelvanadin mit brauner Farbe nieder. In den Schwefelbasen löst es sich auf und bildet damit intensiv gefärbte Verbindungen, von denen jedoch noch keine krystallisirt dargestellt worden ist.

VS^2.

980. Dreifach-Schwefelvanadin. Leitet man Schwefelwasserstoff in die Auflösung eines neutralen vanadinsauren Alkali's, so wird dieses vollständig zur Schwefelverbindung zersetzt, deren Auflösung eine noch dunklere Farbe hat, als die der vorhergehenden. Zersetzt man sie durch Säuren, so scheidet sich Dreifach-Schwefelvanadin aus. Getrocknet, sieht dieses schwarz aus; sein Pulver ist braun. Erhitzt, giebt es Schwefel ab und Zweifach-Schwefelvanadin bleibt zurück. Leitet man Schwefelwasserstoff in die wässerige Vanadinsäure, so

VS^3.

erhält man Vanadinoxyd und Wasser; die Vanadinoxydsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

37. Wolfram.

Darstellung des reinen Metalls.

781. Das Wolfram erhält man durch Reduction der bis zur Rothglühhitze erhitzten Wolframsäure vermittelst Wasserstoffgas, als ein dunkelgraues, schweres Pulver und als zusammengeschmolzene Masse, wenn man Wolframsäure im Kohlentiegel im Gebläseofen reducirt.

Eigenschaften desselben.

Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, hat die Farbe und den Glanz des Eisens, ist sehr hart und sehr schwer schmelzbar. Sein spec. Gewicht beträgt 17,22 bis 17,6. Das Wolfram verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Wolframoxyd und Wolframsäure. Bei gleicher Menge Metall verhält sich der Sauerstoff des Oxyds zu dem der Säure, wie 2 : 3. Das wolframsaure Natron ist isomorph mit dem molybdänsauren, enthält folglich auch dieselbe Anzahl Atome. Die Zusammensetzung der Wolframsäure ist durch Reduction derselben vermittelst Wasserstoffgas bestimmt worden. Die Wolframsäure verbindet sich in zwei Verhältnissen mit den Basen, zu neutralen und zu sauren Salzen. In jenen ist das Verhältnifs des Sauerstoffs der Basis zu dem der Säuren wie 1 zu 3, in diesen wie 1 zu 6. Die Wolframsäure, $\dddot{W}$, enthält also 3 Atome Sauerstoff; das Atomgewicht des Wolframs hat man hiernach zu 1188,36 gefunden.

Wolframoxyd, $\ddot{W}$.

982. **Wolframoxyd.** Schmilzt man 1 Th. fein geriebenen Wolfram, welcher aus wolframsaurem Manganoxydul und Eisenoxydul besteht, mit 2 Theilen kohlensaurem Kali in einem Platintiegel zusammen, und zieht das Gemenge mit kochendem Wasser aus, so ist in der Flüssigkeit wolframsaures Kali enthalten. Setzt man zu dieser 1½ Theile Salmiak hinzu, dampft die Masse zur Trockne ab und glüht sie, so bleibt Wolframoxyd zu-

rück, welches man zuerst mit Wasser, und dann mit einer verdünnten Auflösung von Kali auszieht, welche die etwa unzersetzte Wolframsäure auflöst, auf das Oxyd aber nicht weiter einwirkt.

Das Oxyd ist ein schwarzes Pulver; erhitzt, entzündet es sich und verglimmt, indem sich Wolframsäure bildet. Mit Säuren verbindet es sich nicht. Mit einer concentrirten Kalilauge gekocht, entwickelt es Wasserstoffgas und oxydirt sich zu Wolframsäure. Reducirt man Wolframsäure bei einer schwachen Rothglühhitze mit Wasserstoffgas, so erhält man das Wolframoxyd als braunes Pulver, und wenn man Wolframsäure mit Salzsäure übergiefst und einen Zinkstab in die Auflösung hineinstellt, in kupferrothen Schuppen.

Wolframoxyd-Natron, $\dot{Na}\ddot{W}^2$.

983. Wolframoxyd-Natron bildet sich, wenn man im schmelzenden wolframsauren Natron so viel Wolframsäure auflöst, als es aufnimmt, und getrocknetes Wasserstoffgas zu der schmelzenden Masse leitet, aus welcher sich die Verbindung in Krystallen aussondert. Mit Wasser zieht man das wolframsaure Natron aus; die Verbindung bleibt ungelöst zurück. Es sind Würfel, $\dot{Na}\ddot{W}^2$, welche wie Gold aussehen, und die weder von Königswasser, noch von Schwefelsäure oder alkalischen Auflösungen oder von Fluorwasserstoff zersetzt werden. Auf dieselbe Weise stellt man die Kaliverbindung dar, welche der Natronverbindung sehr ähnlich ist.

Wolframsäure, $\dddot{W}$.

984. Wolframsäure erhält man am reinsten, wenn man Wolframoxyd beim Zutritt der Luft verbrennt, oder wolframsaures Quecksilberoxydul erhitzt, oder wenn man wolframsaure Kalkerde, welche in der Natur vorkommt und unter dem Namen Schwerstein bekannt ist, sehr fein reibt und mit Salpetersäure zerlegt, wodurch sich salpetersaure Kalkerde bildet, indem Wolframsäure sich ausscheidet. In Ammoniak aufgelöst und daraus mit Säuren gefällt, erhält man stets eine Verbin-

dung der angewandten Säure mit der Wolframsäure. Erhitzt man das Ammoniaksalz an der Luft, so bleibt die Säure als rein gelbes Pulver zurück. Stark erhitzt, wird sie dunkelgrün; dasselbe bewirken die Sonnenstrahlen, ohne dafs dabei eine Gewichtsveränderung Statt findet. Ihr specifisches Gewicht beträgt 6,12.

Wolframsaure Salze.

985. Die löslichen wolframsauren Salze erhält man durch Auflösen der Wolframsäure in den Auflösungen der Basis, die unlöslichen durch Fällung der löslichen wolframsauren Salze mit den Salzen anderer Metalloxyde. Setzt man zu einem wolframsauren Salz eine Säure hinzu, so wird die Wolframsäure ausgeschieden und nicht durch einen Säureüberschufs wieder aufgelöst; sie verbindet sich aber mit der Säure. Kocht man die Auflösung der neutralen wolframsauren Alkalien mit einem Ueberschufs der aus einer wässerigen Lösung ausgeschiedenen Wolframsäure, so löst sie sich in grofser Menge auf; ein Theil derselben scheidet sich beim Erkalten der Lösung aus, ein anderer Theil beim Abdampfen derselben, zuletzt krystallisiren aus der Lösung saure wolframsaure Salze heraus, die wahrscheinlich aus einer Verbindung von wolframsaurem Wasser mit wolframsaurem Alkali bestehen. Sie werden durch Salzsäure und Salpetersäure in der Kälte nicht zerlegt.

Wolframsaures Kali,

986. Wolframsaures Kali ist ein an der Luft zerfliefsendes Salz, welches man in kleinen Krystallen durch Verdampfen der Auflösung erhalten kann; es ist sehr leicht löslich in Wasser. Das saure Salz krystallisirt in Prismen, $\dot{K}\dddot{W}+4.\dot{\bar{H}}\dddot{W}+4\dot{\bar{H}}$.

Natron.

987. Das neutrale Natronsalz kann man in gut ausgebildeten Krystallen erhalten; es ist sehr leicht in Wasser löslich. Bei einer niedrigen Temperatur erhält man Krystalle, welche 10 Atome Krystallisationswasser enthalten. Das saure Salz, $\dot{N}a\dddot{W}+\dot{\bar{H}}\dddot{W}+3\frac{1}{2}\dot{\bar{H}}$(?), welches man durch Auflösen von Wolframsäure in der Auflösung des neutralen Salzes erhält, ist in 8 Th. Wasser löslich.

$\dot{N}a\dddot{W}+10\dot{\bar{H}}$.

Er krystallisirt leicht; die Krystalle verändern sich nicht an der Luft. Aus einer sauren Auflösung krystallisirt eine andere Verbindung in Tafeln, $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a}\dddot{\mathrm{W}}+3.\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}$.

Wolfram-saures Ammoniak.

988. **Wolframsaures Ammoniak** erhält man in kleinen Krystallen beim Verdampfen der Auflösung; es ist wenig in Wasser löslich. Ein saures Ammoniaksalz erhält man in Krystallen, die unter Wasser in ihrem Krystallwasser schmelzen, $\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}+2.\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}+3\overline{\mathrm{H}}$, ein anderes in Blättchen, $\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}+5.\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}+\overline{\mathrm{H}}$; auch ein saures Doppelsalz von Ammoniak und Kali soll existiren $(\dot{\mathrm{K}}\dddot{\mathrm{W}}+\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}})+(\overline{\mathrm{N}}\overline{\mathrm{H}}^3\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}}+\overline{\mathrm{H}}\dddot{\mathrm{W}})+4\overline{\mathrm{H}}$.

Andere wolframsaure Salze.

989. Die übrigen wolframsauren Salze der Erden und Metalloxyde sind unlöslich; man erhält sie durch Fällen eines neutralen wolframsauren Alkali's mit einer Lösung des neutralen Salzes der Basis, z. B. das Quecksilberoxydulsalz durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul. In der Natur kommen der **wolframsaure Kalk**, der *Schwerstein*, $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\dddot{\mathrm{W}}$, und das wolframsaure Manganoxydul-Eisenoxydul, der *Wolfram*, in schönen Krystallen vor. Der Wolfram von Zinnwald besteht aus $2.\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\dddot{\mathrm{W}}+3.\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{W}}$, der von Limoges aus $3.\dot{\mathrm{F}}\mathrm{e}\dddot{\mathrm{W}}+\dot{\mathrm{M}}\mathrm{n}\dddot{\mathrm{W}}$; letzterer enthält ungefähr $\frac{3}{4}$ p. C. Magnesia, und der von Zinnwald $\frac{1}{2}$ p. C. Kalkerde, an Wolframsäure gebunden. Beide haben dieselbe Krystallform. Aufserdem findet sich sehr selten das wolframsaure Bleioxyd, welches mit dem molybdänsauren Blei isomorph ist.

Schwerstein.

Wolfram.

Wolfram-saures Wolframoxyd.

990. **Wolframsaures Wolframoxyd** bildet sich, wenn man eine Auflösung eines wolframsauren Salzes mit Säuren versetzt und mit Zink digerirt; die Flüssigkeit wird erst blau und dann kupferroth. Als sehr schönes blaues Pulver erhält man es, wenn man wolframsaures Ammoniak in einer Retorte glüht. Man erhält es gleichfalls, wenn man Wolframsäure so lange in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt, bis keine

Wasserbildung mehr Statt findet; es besteht aus gleichen Atomen Wolframoxyd und Wolframsäure, $\dot{\dot{W}}+\dddot{W}$. Es ist unlöslich in Wasser. In kaustischem Kali löst es sich auf, indem das Wolframoxyd sich auf Kosten des Wassers und der Luft zu Wolframsäure oxydirt. Diese blaue Verbindung bildet sich auch, wenn man Wolframsäure mit Phosphorsalz auf der Kohle vor dem Löthrohre in der Reductionsflamme behandelt, besonders wenn man etwas Zinn hinzusetzt.

Chlor und Wolfram, $W Gl^3$.

991. Wolframchlorid. Wolfram verbindet sich, wenn man es in einem Strom von Chlorgas erhitzt, unter Feuererscheinung mit dem Chlor. In den kälteren Theilen des Apparats verdichtet es sich zu dunkelrothen Nadeln, WGl^3, welche leicht schmelzbar sind und sich leicht verflüchtigen. Mit Wasser zerlegt es sich in Wolframoxyd, welches sich ausscheidet, und in Chlorwasserstoffsäure.

Wolframsuperchlorid, $W Gl^3$.

992. Wolframsuperchlorid, WGl^3, bildet sich, wenn man Schwefelwolfram in Chlorgas, welches keine atmosphärische Luft enthalten darf, erhitzt. Man erhält es in rothen Krystallen, welche leicht schmelzen, stärker erhitzt, ein rothes Gas geben, und, mit Wasser in Berührung gebracht, sich in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zerlegen. Leitet man über Wolframsäure Chlorgas, so sublimirt sich eine gelbliche Verbindung. Plötzlich erhitzt, zerlegt sich diese Substanz theilweise, indem Chlorid und Chlor sich verflüchtigen und Wolframsäure zurückbleibt. Dieselbe Zersetzung erfolgt auch zum Theil bei der Bildung dieser Verbindung. Die gelben Schuppen, $WGl^3+2\dddot{W}$, sind eine Verbindung von Wolframsäure mit Wolframsuperchlorid.

Wolframsuperfluorid.

993. Wolframsuperfluorid erhält man, wenn man wasserhaltige Wolframsäure in Fluorwasserstoffsäure auflöst; bei gelinder Wärme eingetrocknet, wird es zuerst gelb, dann grün. Mit Wasser übergossen, zersetzt sich die eingetrocknete Masse, indem eine Verbindung von Wolframsäure und Fluorwolfram zurückbleibt, und

Fluorwolfram, mit Fluorwasserstoff verbunden, sich auflöst. Sättigt man diese Auflösung mit Salzbasen, so erhält man eine grofse Reihe von Doppelverbindungen.

Schwefel und Wolfram, WS^2.

994. Zweifach-Schwefelwolfram. Wenn man 1 Theil Wolfram mit 6 Theilen Zinnober innig mengt, unn das Gemenge in einem Tiegel, mit Kohlenpulver bedeckt, bis zum starken Wetfsglühen erhitzt, so erhält man das Schwefelwolfram als ein schwarzes, lockeres Pulver, welches sich zu einer metallglänzenden Masse zusammenschlagen läfst.

WS^3.

995. Dreifach-Schwefelwolfram. Wenn man Wolframsäure in schwefelwasserstoffsauren Schwefelmetallen oder Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst und die Auflösung mit einer Säure fällt, so erhält man einen leberbraunen Niederschlag, welcher sich in Wasser mit gelber Farbe etwas auflöst. Trocknet man ihn, so wird die braune Farbe so intensiv, dafs sie schwarz erscheint. Destillirt, giebt er Schwefel, und Zweifach-Schwefelwolfram bleibt zurück.

Verbindungen desselben

Verbindungen des Dreifach-Schwefelwolframs mit andern Schwefelverbindungen erhält man, wenn man zu neutralen wolframsauren Salzen so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis die Zersetzung vollständig erfolgt ist, oder wenn man ein lösliches Metallsalz mit einer löslichen Schwefelwolframverbindung fällt. Die Verbindung mit Schwefelkalium erhält man in blafsrothen Krystallen, $KS + WS^3$, wenn man die Auflösung verdampfen läfst. Löst man 2 Theile dieses Schwefelsalzes mit 1 Theil Salpeter in Wasser auf, und läfst die Auflösung dieses Salzes freiwillig verdampfen, so erhält man schöne, grofse, rubinrothe Krystalle, $KS + WS^3 + K\dddot{N}$. Die Natriumverbindung krystallisirt schwieriger; am besten aus einer alkoholischen Auflösung. Die Ammoniakverbindung gleicht der Kaliumverbindung, giebt aber kein Doppelsalz mit Salpeter. Von den übrigen Verbindungen erhält man das Strontiumsalz noch krystallisirt.

mit Schwefelkalium, Schwefelnatrium, Schwefelstrontium.

38. Molybdän.

Darstellung des Molybdäns.

996. Das Molybdän kann man sehr leicht metallisch erhalten, aber sehr schwer im geschmolzenen Zustande. Leitet man über Molybdänsäure oder Molybdänoxyd, welche man in einem Porcellanrohr zwischen Kohlen bis zum Weifsglühen erhitzt, trocknes Wasserstoffgas und nimmt die Kohlen weg, wenn kein Wasser mehr kommt, so dafs, ohne Unterbrechung der Wasserstoffentwickelung, der Apparat erkaltet, so erhält man das Metall als graues Pulver. Nur bei der höchsten Temperatur des Gebläseofens kann man das Molybdän im geschmolzenen Zustande, und zwar nur in einzelnen Kugeln erhalten, so dafs nicht die ganze Masse zusammenschmilzt. Man wendet zu dieser Reduction Molybdänsäure und einen Kohlentiegel an.

Eigenschaften desselben.

997. Das Metall läfst sich ein wenig dehnen, ehe es zerspringt. Es sieht wie mattes Silber aus, hat ein specifisches Gewicht von 8,615 bis 8,636. Beim Zutritt der Luft erhitzt, oxydirt es sich zu braunem Oxyd, und wenn man es sehr stark erhitzt, unter Glimmen zu Molybdänsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure gekocht, löst es sich nicht auf. Durch Salpetersäure wird es leicht oxydirt; ist Metall im Ueberschufs, zu Oxyd, ist Säure im Ueberschufs, zu Molybdänsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, entwickelt es Wasserstoffgas.

Oxydationsstufen des Molybdäns.

Molybdän verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure. Bei gleicher Menge Metall verhalten sich die Sauerstoffmengen, wie 1 : 2 : 3. In den molybdänsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure, wie 1 : 3 und wie 1 : 6. Die Säure enthält demnach 3 Atome Sauerstoff, $\dddot{Mo}$. Die Zusammensetzung der Molybdänsäure und der molybdänsauren Salze ist durch die Untersuchung des molybdänsauren Bleioxyds bestimmt worden; das Atomgewicht des Mo-

lybdäns beträgt darnach 596,1. Das Molybdänoxydul und Oxyd sind Basen.

Molybdänoxydul, $\dot{Mo}$.

1000. Das Molybdänoxydul erhält man, wenn man eine concentrirte Auflösung eines molybdänsauren Salzes mit so viel Salzsäure versetzt, dafs sich die ausgeschiedene Molybdänsäure wieder auflöst und die Flüssigkeit mit Zink digeriren läfst; sie wird zuerst blau, dann rothbraun und endlich schwarz, und enthält dann Chlorzink und Molybdänchlorür. Zu der Auflösung setzt man vorsichtig Ammoniak hinzu, so dafs nur Molybdänoxydulhydrat gefällt wird, welches man mit verdünntem Ammoniak auswäscht, um jede Spur von Zinkoxyd zu entfernen. Das gut ausgewaschene Molybdänoxydulhydrat, welches sich sehr rasch an der Luft oxydirt, wird ausgeprefst und über Schwefelsäure unter der Glocke der Luftpumpe getrocknet. Es sieht schwarz aus. Erhitzt man es langsam im luftleeren Raume, so giebt es sein Wasser ab und verglimmt darauf; es ist dann in Säuren unauflöslich und sieht pechschwarz aus. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu Molybdänoxyd. Das Molybdänoxydulhydrat ist schwer in Säuren auflöslich; die Auflösungen zeigen die Farbenerscheinungen der Manganoxydsalze. Kein Salz des Molybdänoxyduls hat man krystallisirt erhalten. Durch die kohlensauren Alkalien werden sie gefällt und nicht wieder aufgelöst, ausgenommen vom kohlensauren Ammoniak.

Molybdänoxydulhydrat.

Molybdänoxyd, $\dot{Mo}$.

1001. Molybdänoxyd. Erhitzt man molybdänsaures Ammoniak im Gebläseofen, so reducirt das Ammoniak die Molybdänsäure zu Molybdänoxyd, welches in metallischen, kupferrothen Schuppen zurückbleibt. Erhitzt man in einem Platintiegel ein Gemenge von molybdänsaurem Natron und Salmiak, bis keine Salmiakdämpfe mehr entweichen, so bleibt das Molybdänoxyd als dunkelbraunes Pulver zurück. Aufserdem erhält man es auch, wenn man über Molybdänsäure bei gelinder Hitze

Wasserstoffgas leitet. Da es in kaustischem Kali unlöslich ist, so kann man anhängende Molybdänsäure durch Kochen mit einer verdünnten Kaliauflösung wegnehmen. Es ist in Säuren unlöslich; von Salpetersäure wird es zu Molybdänsäure oxydirt. Es hat ein spec. Gewicht von 5$\frac{2}{3}$.

Molybdänoxydhydrat.

Das Molybdänoxydhydrat erhält man am bequemsten, wenn man Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure übergiefst, und so lange mit Kupfer digerirt, bis sie aufgelöst ist. Setzt man zu der Auflösung, welche Molybdänchlorid enthält, Ammoniak in solchem Ueberschufs hinzu, dafs das Kupferoxyd sich vollständig wieder auflöst, so bleibt Molybdänoxydhydrat zurück. Es ist rothbraun und sieht ganz wie Eisenoxydhydrat aus. In reinem Wasser ist es etwas mit dunkelrother Farbe löslich; enthält das Wasser aber Salze, so ist es darin unlöslich. Man wäscht es daher zuerst mit einer Salmiakauflösung und dann mit Alkohol aus und trocknet es im luftleeren Raume. Die wässerige Auflösung, so wie das Hydrat, röthen das Lackmuspapier; doch verhält es sich im Uebrigen nicht wie eine Säure, so dafs es sich weder in Alkalien auflöst, noch damit verbindet; in kohlensaurem, noch leichter in zweifach kohlensaurem Kali löst es sich. Die Auflösung des Molybdänoxydhydrats in Wasser gelatinirt, wenn sie abgedampft wird. Zur Trockne abgedampft, hat das Molybdänoxydhydrat seine Löslichkeit im Wasser verloren, welches eine blaue Verbindung, die sich durch Oxydation des Hydrats an der Luft gebildet hat, auszieht.

Salze desselben.

1002. Die Molybdänoxydsalze sind, wenn sie Krystallwasser enthalten, roth, im wasserfreien Zustande fast schwarz. Das oxalsaure Molybdänoxyd kann man durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt erhalten.

Molybdänsäure, $\dddot{Mo}$. Darstellung.

1003. Molybdänsäure. Schwefelmolybdän, welches man bei den Mineralienhändlern rein erhält, verbindet sich, bis zu einer schwachen Rothglühhitze erhitzt, mit dem Sauerstoff der Luft zu Molybdänsäure; da diese aber flüchtig ist, so mufs man das Rösten so vornehmen,

dafs sie nicht verloren geht. Sehr zweckmäfsig geschieht dies, wenn man in einem geneigten Tiegel sehr fein gepulvertes Schwefelmolybdän erhitzt. Die Molybdänsäure zieht man mit Ammoniak aus, und das molybdänsaure Ammoniak läfst man krystallisiren. Beim Zutritt der Luft erhitzt, hinterlassen diese Krystalle reine Molybdänsäure als eine weifse, poröse, krystallinische Masse. Auch durch Oxydation des Schwefelmolybdäns mit Salpetersäure, Verjagen der Salpetersäure durch Erhitzen und gelindes Glühen erhält man die Säure rein.

Am bequemsten und wohlfeilsten gewinnt man sie, wenn man Molybdänoxyd mit Salpetersäure oxydirt und die Salpetersäure durch Erhitzen verjagt. Das Molybdänoxyd stellt man für diesen Zweck durch Glühen von Salmiak mit molybdänsaurem Natron dar, und dieses aus dem jetzt im Handel verbreiteten molybdänsauren Bleioxyd mit kohlensaurem Natron.

Eigenschaften derselben.

Erhitzt, schmilzt die Säure; erkaltet, krystallisirt sie in erkennbaren Krystallen. Ihr spec. Gewicht ist 3,49. Bei starker Glühhitze destillirt sie noch nicht über, doch wird das Gas derselben, mit Luft gemengt, durch einen Luftstrom leicht weggeführt, so dafs sich die Molybdänsäure an die kälteren Theile des Gefäfses ansetzt. Sie ist in 570 Th. Wasser löslich und bildet kein Hydrat mit Wasser. Die Molybdänsäure verbindet sich sowohl mit Säuren als mit Basen; die geglühte Molybdänsäure ist in Wasser und Säuren unlöslich, löst sich aber in einer Weinsteinlösung. Die Verbindungen mit Säuren zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, dafs sie in Wasser löslich sind.

Schwefelsaure Molybdänsäure.

1004. Zersetzt man molybdänsauren Baryt durch überschüssige Schwefelsäure, so erhält man durch Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure eine krystallisirte Verbindung, $\dot{\dot{\dot{M}}}o\dot{\dot{\dot{S}}}^2 + 2\dot{\text{H}}$.

Molybdänsaure Salze.

1005. Die molybdänsauren Salze sind farblos, wenn die Basis nicht gefärbt ist. Durch Säuren werden sie zersetzt, indem Molybdänsäure sich ausscheidet, welche

in einem Ueberschufs der Säure sich wieder auflöst, ausgenommen in Salpetersäure. Die Molybdänsäure verbindet sich mit den Basen zu neutralen und sauren Salzen.

Molybdänsaures Kali.

1006. Molybdänsaures Kali erhält man durch Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Kali; es ist leicht löslich in Wasser und krystallisirbar. Versetzt man die Auflösung mit einer Säure, so fällt ein saures Salz nieder.

Zweifach-,

1007. Zweifach-molybdänsaures Natron erhält man, wenn 5 Th. von dem im Handel vorkommenden Gelbbleierz (s. u. §. 1011.), welches man gewöhnlich im aufbereiteten Zustande als Schliech erhält, mit 2 Th. entwässertem kohlensauren Natron gemengt und in einem eisernen Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt werden. Mit Wasser zieht man die geschmolzene Masse aus, das Blei bleibt gröfstentheils metallisch oder als Oxyd zurück. Aus der Auflösung sucht man so viel als möglich das kohlensaure Natron durch Krystallisation zu scheiden und versetzt dann die Lösung mit Essigsäure im Ueberschufs, wodurch sich neutrales essigsaures und zweifach-molybdänsaures Natron, welches nicht weiter von Essigsäure zerlegt wird, bilden. Gewöhnlich scheidet sich letzteres sogleich in kleinen Krystallen aus; durch Verdampfen der Auflösung gewinnt man das übrige und durch Auflösen und Umkrystallisiren erhält man das saure Salz rein und in schönen, grofsen Krystallen, $\dot{Na}\dddot{Mo} + \dot{\bar{H}}\dddot{Mo} + 6\dot{\bar{H}}$, welche an der Luft verwittern. Auch erhält man es, wenn man kohlensaures Natron mit einem Ueberschufs von Molybdänsäure digerirt und die concentrirte Lösung erkalten läfst.

einfach-molybdänsaures Natron.

Setzt man zu einer Auflösung von zweifach-molybdänsaurem Natron eben so viel Natron hinzu, als darin enthalten ist, so krystallisirt aus der abgedampften, sehr concentrirten Auflösung bei einer niedrigen Temperatur einfach-molybdänsaures Natron, welches dieselbe Form wie das einfach-wolfram-

saure Natron hat und eben so zusammengesetzt ist, $\dot{N}a\ddot{M}o + 10\ddot{H}$.

Molybdänsaures Ammoniak.

1008. Zweifach-molybdänsaures Ammoniak erhält man in grofsen Krystallen, wenn man die Auflösung der Molybdänsäure in Ammoniak an der Luft verdunsten läfst, wodurch Wasser und Ammoniak fortgehen; das einfach-molybdänsaure Ammoniak krystallisirt beim Erkalten aus einer heifsen concentrirten Auflösung des sauren Salzes, wenn man zu derselben concentrirtes Ammoniak hinzusetzt.

1009. Die neutralen molybdänsauren Salze fällen die löslichen Salze der Erden und der übrigen Metalloxyde, indem diese sich mit der Säure zu neutralen Verbindungen vereinigen. Die meisten dieser Verbindungen sind in Wasser unlöslich, z. B. die molybdänsaure Kalkerde, das molybdänsaure Bleioxyd.

Molybdänsaure Magnesia, Baryterde.

1010. Molybdänsaure Magnesia ist in 12—15 Th. Wasser löslich und kann krystallinisch erhalten werden. Auch die molybdänsaure Baryterde erhält man krystallinisch.

Molybdänsaures Bleioxyd, Gelbbleierz.

1011. Das molybdänsaure Bleioxyd kommt in der Natur schön krystallisirt vor. Es ist unter dem Namen *Gelbbleierz* bekannt. Bei einer erhöhten Temperatur schmilzt es.

Molybdänsaures Molybdänoxyd.

1012. Molybdänsaures Molybdänoxyd fällt nieder, wenn man zu einer Auflösung von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniak wässeriges Molybdänchlorid hinzusetzt, indem in der Flüssigkeit Salmiak aufgelöst zurückbleibt. Es ist ein blaues Pulver, welches in einer Salmiakauflösung unlöslich ist, womit es also ausgewaschen werden kann. In kaltem Wasser löst es sich zu einer tief dunkelblau gefärbten Flüssigkeit auf; heifses löst mehr davon auf. Auch in Alkohol löst es sich auf. Man kann es an der Luft trocknen, ohne dafs es sich höher oxydirt. Erhitzt, giebt es Wasser, und der dunkelblaue Rückstand löst sich nicht mehr in Wasser auf. Es löst

sich aber in Säuren auf und bildet damit dunkelblau gefärbte Verbindungen. Setzt man Alkali hinzu, so wird Molybdänoxydhydrat gefällt und molybdänsaures Alkali bleibt aufgelöst. Der Sauerstoff des Molybdänoxyds verhält sich in dieser Verbindung zu dem der Molybdänsäure, wie 1 : 6. Setzt man eine Zinnchlorürauflösung zu Molybdänsäure hinzu, so wird ein Theil der Molybdänsäure zu Molybdänoxyd reducirt, und ein Gemenge von molybdänsaurem Molybdänoxyd und molybdänsaurem Zinnoxyd fällt nieder. Dieses Gemenge ist unter dem Namen blauer Carmin bekannt.

Blauer Carmin.

Molybdänchlorür.

1013. **Molybdänchlorür.** Molybdänoxydulhydrat löst sich in Chlorwasserstoffsäure zu einer fast undurchsichtigen, rothbraunen Flüssigkeit auf. Molybdänchlorid zu glühendem Molybdän geleitet, bildet damit eine zusammengebackene Masse, welche sich bei hoher Temperatur sublimirt und dann ziegelroth aussieht. Sie ist in Wasser und Salzsäure unlöslich. Mit Kali digerirt, giebt sie Chlorkalium und Molybdänoxydulhydrat; sie ist also Molybdänchlorür.

Molybdänchlorid, $Mo\,Gl^2$.

1014. **Molybdänchlorid.** Leitet man zu erhitztem Molybdän wasserfreies Chlor, so verbindet es sich damit zu einem tief dunkelrothgefärbten Gase, welches sich zu Krystallen, die denen des Jods ähnlich sind, condensirt; sie schmelzen und lassen sich leicht verflüchtigen, aus der Luft ziehen sie Wasser an und zerfliefsen damit. eine concentrirte Auflösung derselben sieht erst schwarz, dann grün, dann dunkelroth und, sehr verdünnt, gelb aus.

Eine Verbindung von Salmiak und Molybdänchlorid kann man beim Verdampfen der Auflösung beider Verbindungen in Krystallen erhalten.

Molybdänsuperchlorid mit Molybdänsäure.

1015. **Molybdänsuperchlorid.** Chlor, zu erhitztem Molybdänoxyd geleitet, zerlegt es in Molybdänsäure und eine eigenthümliche Verbindung von Molybdänsäure und Molybdänsuperchlorid, $2\dddot{Mo} + Mo\,Gl^3$, welche feine Krystallschüppchen bildet. Sie schmilzt nicht,

läfst sich jedoch leicht verflüchtigen. In Wasser ist sie leicht löslich. Dieselbe Verbindung bildet sich, wenn man Molybdänchlorid in einem mit atmosphärischer Luft gefüllten Gefäfs aufbewahrt.

Schwefel und Molybdän. Zweifach-, Mo S^2,

1016. Zweifach-Schwefelmolybdän kommt in der Natur vor, und ist unter dem Namen *Molybdän* bekannt. Es kommt in Schweden im Granit als Bestandtheil eingesprengt vor, in Böhmen in der zinnführenden Gangformation. Es bildet blättrige, bleigraue, krystallinische Massen, ist abfärbend auf Papier, wie Graphit, und in früheren Zeiten mit diesem verwechselt worden. Es hat ein spec. Gewicht von 4,4. Es schmilzt nicht. In Schwefelsäure löst es sich beim Kochen unter Entwickelung von schweflichter Säure auf. Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, indem sich Molybdänsäure bildet, welche sich nicht in Salpetersäure auflöst.

Dreifach-Schwefelmolybdän, Mo S^3,

1017. Dreifach-Schwefelmolybdän erhält man als dunkelbraunen Niederschlag, wenn man in die Auflösung eines molybdänsauren Salzes so lange Schwefelwasserstoffgas leitet, bis es vollständig zersetzt ist, und eine Säure zu der Auflösung hinzusetzt. Es ist in Schwefelkalium löslich; erhitzt, giebt es Schwefel ab und Zweifach-Schwefelmolybdän bleibt zurück.

verbindet sich mit Schwefelkalium

Eine Verbindung von Dreifach-Schwefelmolybdän mit Schwefelkalium erhält man am besten, wenn man kohlensaures Kali mit so viel Schwefel mengt, als nöthig ist, um Fünffach-Schwefelkalium zu bilden, dieses Gemenge mit Kohlenpulver und mit überschüssigem Schwefelmolybdän mengt und in einem hessischen Tiegel, bei allmählig gesteigerter Temperatur, bis zum Weifsglühen erhitzt. Die erkaltete Masse wird in Wasser aufgelöst und bei 40° abgedampft. Sie giebt dunkelrothe Krystalle, $KS + MoS^3$, mit einem ausgezeichnet schönen Farbenspiel. Ihre Auflösung in Wasser ist schön roth. Aehnliche Verbindungen erhält man mit Schwefelnatrium, Schwefelwasserstoff-Ammoniak, und mit andern

und andern Schwefelmetallen.

Schwefelmetallen, wenn man die Auflösungen der molybdänsauren Salze mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Kocht man Schwefelbarium, Schwefelstrontium und Schwefelcalcium mit dem Dreifach-Schwefelmolybdän, so setzen sich während des Erkaltens die Verbindungen krystallinisch ab.

Eine Verbindung von salpetersaurem Kali mit Dreifach-Schwefelmolybdänkalium erhält man krystallisirt, wenn man die Auflösungen beider Verbindungen freiwillig verdunsten läfst.

Vierfach-Schwefelmolybdän, MoS^4.

1018. Kocht man eine Auflösung von Dreifach-Schwefelmolybdänkalium mit Dreifach-Schwefelmolybdän im Ueberschufs, so bildet sich Zweifach-Schwefelmolybdän, und Vierfach-Schwefelmolybdän, mit Schwefelkalium verbunden, scheidet sich aus. Die Flüssigkeit filtrirt man, wäscht den ungelösten Rückstand etwas mit Wasser aus, und löst das Vierfach-Schwefelmolybdänkalium in kochendem Wasser auf. Es bildet eine tief rothe Auflösung. Fällt man diese mit Salzsäure, so scheidet sich das Vierfach-Schwefelmolybdän aus, welches, getrocknet, ein zimmtbraunes Pulver giebt.

39. Chrom.

Darstellung.

1019. Erhitzt man reines Chromoxyd, welches man mit 15 bis 20 p. C. Kohle mengt, in einem Kohlentiegel im Gebläseofen bis zur stärksten Weifsglühhitze, welche der Tiegel ertragen kann, so erhält man das Chrom als ein grauweifses, sprödes Metall, entweder zu einer Masse zusammengeschmolzen, oder in mehreren Stücken. Es ist sehr schwer schmelzbar. Es hat ein spec. Gewicht von 5,9.

Eigenschaften,

1020. Das Chrom wird von Säuren nicht angegriffen, selbst von kochendem Königswasser nur sehr wenig; Fluorwasserstoffsäure wird davon zersetzt, indem sich Chromfluorid bildet. An der Luft verändert es sich

nicht, und selbst stark erhitzt, nur unbedeutend. Es verhält sich in dieser Hinsicht dem Kiesel ähnlich. Hat man es dagegen durch Reduction des Chromchlorids mittelst Kalium im pulverförmigen Zustande erhalten, so entzündet es sich, gelinde erhitzt, giebt mit Salzsäure Chromchlorid und Wasserstoff und oxydirt sich sogleich mit Salpetersäure in Berührung.

Oxydationsstufen.

Das Chrom verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Chromoxydul, Chromoxyd und Chromsäure. Das chromsaure Kali und das chromsaure Natron sind isomorph mit dem schwefelsauren Kali und Natron; das Chromoxyd ist isomorph mit dem Eisenoxyd. Der Sauerstoff der Chromsäure verhält sich zu dem des Chromoxyds, wie 2 : 1, in den neutralen chromsauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zu dem der Basis, wie 3 : 1, und in den sauren, wie 6 : 1; daraus folgt, dafs 3 At. Sauerstoff mit 2 At. Metall im Chromoxyd, und mit 1 At. Metall in der Chromsäure verbunden sind.

Atomgewicht des Chroms.

Das Atomgewicht des Chroms ist 328,5; es wurde ermittelt, indem man eine gewogene Quantität chromsaures Silberoxyd durch Salzsäure zersetzte und das Gewicht des Chlorsilbers und des gebildeten Chromoxyds bestimmte.

Chromoxydul.

1021. **Chromoxydul** ist in dem dunkelbraunen Niederschlag enthalten, welchen eine Kalilösung in der blauen Lösung des Chromchlorürs hervorbringt. Dieser zerlegt gleich nach seiner Bildung das Wasser, Wasserstoff entwickelt sich und wenn man bis zur Kochhitze erhitzt, den Niederschlag auswäscht und im luftleeren Raum trocknet, so erhält man einen braunen Körper, **Chromoxydoxydulhydrat**. Erhitzt man diesen beim Ausschlufs der Luft, so verliert er zuerst Wasser und unter Verglimmen entwickelt der Rückstand, $\dot{Cr} + \dddot{\bar{Cr}} + \dot{\bar{H}}$, Wasserstoff und ändert sich in grünes Chromoxyd um.

Chromoxydoxydulhydrat.

Essigsaures Chromoxydul.

1022. **Essigsaures Chromoxydul.** Versetzt man eine Lösung von Chromchlorür mit essigsaurem Na-

$\ddot{C}r\bar{A}+\dot{H}$. tron, so wird sie rothviolett und bald sondern sich kleine rothe, glänzende Krystalle aus, $\dot{C}r\bar{A}+\dot{H}$, welche beim Ausschlufs der Luft filtrirt und getrocknet werden müssen; denn an der Luft oxydiren sie sich, besonders feucht, sehr rasch. Sie sind in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig löslich.

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali.

1023. Schwefelsaures Chromoxydul-Kali bildet sich, wenn zu einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali Chromchlorür und dann so viel Alkohol hinzugesetzt wird, dafs eine geringe Ausscheidung Statt findet. Läfst man diese Flüssigkeit in gut verschlossenen Gefäfsen eine Zeitlang stehen, so sondern sich blaue Krystalle aus, $\dot{C}r\dddot{S}+\dot{K}\dddot{S}+6\dot{H}$, welche mit dem entsprechenden Eisenoxyduldoppelsalz isomorph zu sein scheinen.

Chromoxyd, $\ddot{C}r$.

1024. Glüht man chromsaures Quecksilberoxydul, welches man durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit chromsaurem Kali erhält, so bleibt Chromoxyd zurück. Auf eine wohlfeilere Weise stellt man es dar, wenn man 1 Th. zweifach-chromsaures Kali mit $1\frac{1}{2}$ Th. Salmiak und 1 Th. kohlensaurem Kali erhitzt, wobei sich Chlorkalium und Chromoxyd bilden, indem die Chromsäure die Hälfte ihres Sauerstoffs an das Ammoniak abgiebt, wodurch Wasser und Stickstoff gebildet werden (das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus); oder wenn man ein Gemenge von 2 Th. zweifach-chromsaurem Kali und 1 Th. Schwefel eine halbe Stunde lang glüht und die Masse nachher mit Wasser auszieht.

in Krystallen.

In schönen Krystallen erhält man es, wenn man die Verbindung von Chromsäure mit dem Chromsuperchlorid, $CrGl^3+2\dddot{C}r$, durch ein glühendes Rohr leitet; Sauerstoff und Chlor entwickeln sich, und Chromoxyd setzt sich in dem Rohre ab. Am schönsten erhält man sie, wenn man einige Unzen der Chlorverbindung der Destillation in einer kleinen Retorte unterwirft, deren Hals bis in die Mitte einer Probirtute, welche man bis zum Weifsglühen erhitzt, hineinragt. Die Krystalle sind me-

tallglänzend und so intensiv grün, dafs sie schwarz erscheinen; sie sind ungefähr so hart wie Corund, und haben ein specifisches Gewicht von 5,21. Sie haben dieselbe Form, wie das Eisenoxyd und die Thonerde.

Chromsäure, $\dddot{Cr}$. Darstellung.

1025. Die Chromsäure erhält man, wenn man concentrirte Schwefelsäure allmählig zu einer warmen concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali hinzusetzt, als einen carmoisinrothen Niederschlag. Am besten verfährt man, wenn man zu 1 Maafs einer concentrirten Lösung von zweifach-chromsaurem Kali 1,5 Maafs oder mehr concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Aus der heifsen Auflösung scheidet sich die Chromsäure in Nadeln aus; denn in einer Schwefelsäure von 1,78 specifischem Gewicht ist sie am wenigsten löslich. Die Flüssigkeit trennt man vom Niederchlag durch Abgiefsen, und schüttet diesen in einen Trichter, in dessen Röhre ein Glasrohr hineingesteckt wird, welches man noch mit etwas grobem Sand umschüttet. Ist die Flüssigkeit abgelaufen, so bringt man die feuchte Masse auf einen Ziegelstein, und diesen unter die Schwefelsäureglocke. Durch Umkrystallisiren, und indem man die erhaltenen Krystalle auf dieselbe Weise trocknet, kann man sie von der anhängenden Schwefelsäure reinigen. Die gröfseren Krystalle sind braunroth; zerrieben, sieht das Pulver derselben eben so carmoisinroth aus, wie die kleineren Krystalle.

Eigenschaften.

An der Luft zieht sie rasch Feuchtigkeit an und zerfliefst zu einer braunen Flüssigkeit; erhitzt, zerlegt sie sich in Chromoxyd und Sauerstoff unter Feuererscheinung, welche wahrscheinlich vom Verglimmen des Chromoxyds herrührt. Durch Zerlegung des chromsauren Kali's vermittelst Kieselfluorwasserstoffsäure kann man auf ähnliche Weise Chromsäure darstellen, wie die Chlorsäure aus chlorsaurem Kali. Auch erhält man sie, wenn man chromsaures Bleioxyd durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt, und wenn Chromsuperfluorid mit wenig Wasser in Berührung kommt. Die Chromsäure ist in Alkohol löslich; wird die Auflösung erwärmt, so findet

eine Zersetzung Statt, und Chromoxydhydrat scheidet sich aus.

Streut man ein wenig Chromsäure auf den Docht einer Spirituslampe, den man mit etwas absolutem Alkohol benetzt hat, so entzündet sich der Alkohol mit Flamme, und die Chromsäure wird unter heftigem Glühen zu Chromoxyd reducirt. Löscht man die Alkoholflamme vorsichtig aus, so unterhält das Chromoxyd unter fortdauerndem Glühen, wie der Platinschwamm bei der Glühlampe (s. Th. I.), die Oxydation des Alkohols. Leitet man zu trockner Chromsäure Ammoniakgas, so wird sie augenblicklich unter starkem Glühen zu Chromoxyd reducirt.

Chromsaures Chromoxyd.

1026. Versetzt man schwefelsaures Chromoxyd-Kali mit neutralem chromsauren Kali, so färbt sich beim ersten Zusatz die Flüssigkeit braun, und nachher scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, welcher mit Salpetersäure eine braune Auflösung giebt, aus welcher Ammoniak Chromoxyd fällt, indem Chromsäure gelöst bleibt. Mit Kalilösung digerirt, zerlegt sich der braune Niederschlag in Chromoxyd und Chromsäure; von Ammoniak wird er nicht angegriffen. Er besteht aus $\ddot{\overline{Cr}}^3 \dddot{Cr}^2 + 9\dot{\overline{H}}$.
Digerirt man Chromsäure mit Chromoxyd, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, aus welcher Kali Chromoxyd ausscheidet. Wahrscheinlich ist in der Auflösung Chromsäure mit Chromoxyd in einem andern Verhältnisse verbunden, als im Niederschlage.

Chromoxydsalze.

1027. Chromoxyd ist ungefähr eine eben so schwache Basis, wie Eisenoxyd, und die Verbindungen, welche es eingeht, sind denen des Eisenoxyds sehr ähnlich. Schwefelwasserstoff bringt darin keine Fällung hervor, und Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällt Chromoxydhydrat, indem Schwefelwasserstoffgas entweicht. Chromoxyd verbindet sich mit Säuren in zwei Modificationen. Die Auflösungen der Salze der einen Modification sind grün, die der andern violett gefärbt. Die Färbung er-

Verschiedene Modificationen des Chromoxyds in seinen Salzen.

kennt man am besten, wenn man die Flamme eines Kerzenlichtes durch die Auflösung betrachtet. Die violette Modification ist stets in den Verbindungen mit vegetabilischen Säuren enthalten, die grüne und die violette in der Verbindung mit Schwefelsäure. Fällt man die grüne schwefelsaure Verbindung mit Ammoniak, so erhält man einen graublauen, fällt man die violette, einen grau-grünlichen Niederschlag. Der von der grünen giebt, mit Schwefelsäure aufgelöst, eine grüne, der von der violetten, eine violette Auflösung. Wird der mit Ammoniak erhaltene Niederschlag aus der grünen Modification in Oxalsäure gelöst, so giebt er anfangs eine grüne Lösung, die aber nach wenigen Minuten violett wird. Versetzt man eine Auflösung der grünen schwefelsauren Verbindung mit Kochsalz, so bleibt sie grün, mit weinsaurem, oxalsaurem oder essigsaurem Kali aber wird sie violett. Setzt man Kali zur grünen oder violetten Modification, so werden beide Niederschläge im Ueberschufs von Kali mit grüner Farbe aufgelöst. Das oxalsaure Chromoxyd-Kali giebt mit Kali oder Ammoniak keine Fällung; beim Ueberschufs von Alkali erscheint die Auflösung gegen die Flamme eines Lichtes violett, mit einem Stich ins Rubinrothe. Wird die Kaliflüssigkeit, die nach längerer Zeit erst grün wird, gekocht, so wird sie schnell grün, und eine grüne, etwas gallertartige Masse scheidet sich aus. Für die Versuche mit der schwefelsauren violetten Modification wendet man am besten den Chromalaun an, welcher, in Wasser gelöst, bei einer Temperatur von 80° in die grüne übergeht. Da der Ammoniakchromalaun mit 6 Atomen Wasser die grüne Modification enthält, und das oxalsaure Kali- und Ammoniaksalz die violette, so rühren die Erscheinungen, welche die grüne und violette Modification zeigen, nicht davon her, dafs das Chromoxyd mit 6 Atomen Wasser verbunden sei, sondern von verschiedenen Zuständen des Chromoxyds selbst. Die oxalsauren Doppelsalze gehen durch Kochen nie in die grüne Modification über.

Als dritte Modification ist vielleicht das Chromoxyd in dem unlöslichen schwefelsauren Salze anzusehen.

Chromoxydhydrat.

1028. Das Chromoxydhydrat erhält man, je nachdem man es aus einer verdünnten oder concentrirten Auflösung des Chromalauns oder Chromchlorids mit Ammoniak im Ueberschufs gefällt hat, von hell graugrüner bis zu schwarzgrüner Farbe, und als Pulver oder in harten Stücken mit glasigem Bruch. Löst man dieses Hydrat in concentrirter Salpetersäure auf, so erhält man zuerst eine grüne Auflösung, die aber bald eine violette Farbe annimmt. Bis 100° erhitzt, besteht es aus $\ddot{\overline{Cr}} + 6\dot{\overline{H}}$. Man erhält es am leichtesten, wenn man saures chromsaures Kali mit concentrirter Salzsäure so lange kocht, bis die Chromsäure vollständig zersetzt ist, dann mit Wasser verdünnt und die kochende Lösung mit Ammoniak im Ueberschufs versetzt. Gleichfalls erhält man es, wenn man zu einer kochenden Auflösung von chromsaurem Kali eine heifse Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium hinzusetzt, wobei die Chromsäure die Hälfte ihres Sauerstoffs an den Schwefel abgiebt. An der Luft etwas über 200° erhitzt, wird es zuerst braun und dann schwarz, indem es in chromsaures Chromoxyd sich umändert.

Schwefelsaures Chromoxyd, $\ddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^3 + 15\dot{\overline{H}}$.

1029. Schwefelsaures Chromoxyd. Löst man 8 Th. Chromoxydhydrat in 9 Th. Schwefelsäure auf und läfst die grüne Lösung so lange stehen, bis sie violett geworden ist, so erhält man bei dem Zusatz von Alkohol kleine krystallinische, graubläuliche Blättchen, die sehr leicht in Wasser löslich sind; aus der Auflösung kann man durch Abdampfen die Verbindung nicht wieder krystallinisch erhalten. Versetzt man dagegen die Auflösung mit so viel Alkohol, dafs der gebildete Niederschlag sich noch eben wieder auflöst, und verschliefst das Gefäfs mit einer feuchten Blase, durch die Wasser hindurch verdampft, aber kein Alkohol, so sondert sich das Salz in bestimmbaren Krystallen aus, $\ddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^3 + 15\dot{\overline{H}}$,

die bei durchfallendem Lichte granatroth, bei zurückgeworfenem violett aussehen. Erhitzt man die violette Auflösung dieses Salzes bis etwas über 65°, so nimmt sie eine grüne Farbe an, läfst man sie eine Zeit lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so wird sie allmählig wieder violett; auch wenn man die violette Lösung mit Alkohol übergiefst, geht die Farbe vom Violetten allmählig ins Grüne über. Die violette Verbindung ist in verdünntem Alkohol viel weniger löslich, als die grüne, so dafs man dadurch beide Verbindungen von einander trennen kann.

$\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^{2}$.

Löst man so viel feuchtes Chromoxyd in Schwefelsäure auf, als diese aufnimmt, so ist in der Auflösung, welche grün gefärbt ist, eine basische Verbindung enthalten, $\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^{2}$; versetzt man diese Auflösung mit Wasser oder erwärmt man sie, so scheidet sich ein lichtgrünes Pulver aus, $\dddot{\overline{Cr}}^{3}\dddot{S}^{2}$, welches, bei 100° getrocknet, 12 Atome Wasser enthält.

$\dddot{\overline{Cr}}^{3}\dddot{S}^{2}+12\dot{\overline{H}}$.

$4\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^{3}+2.\dot{\overline{H}}\dddot{S}+\dot{\overline{H}}$.

Versetzt man Chromoxydhydrat mit Schwefelsäure im Ueberschufs, und erhitzt die Verbindung, bis die Schwefelsäure zu entweichen anfängt, so verschwindet die grüne Farbe, ein pfirsichblüthrother Niederschlag, $4.\dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^{3}+2\dot{\overline{H}}\dddot{S}+\dot{\overline{H}}$, setzt sich ab, und in der Flüssigkeit ist kein Chromoxyd mehr enthalten. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Königswasser und Ammoniak zersetzen ihn nicht; mit kohlensaurem Kali gekocht, wird er langsam und unvollständig zerlegt, mit einer Kaliauflösung aber rasch, indem schwefelsaures Kali sich bildet und Chromoxyd sich ausscheidet. Erhitzt, giebt er zuerst Schwefelsäurehydrat ab, dann schweflichte Säure und Sauerstoff. Bei der gewöhnlichen Temperatur erscheint diese Verbindung im Sonnenlichte blafsroth, beim Kerzenlichte schön spangrün, beim Erwärmen pfirsichblüthroth.

Die Chromalaune.

1030. **Die Chromalaune.** Das schwefelsaure Chromoxyd verbindet sich mit dem schwefelsauren Kali und schwe-

felsauren Ammoniak zu Doppelsalzen, welche man leicht durch Abdampfen der zusammengemischten Auflösungen beider Salze in Krystallen erhalten kann. Die Krystalle sind Octaëder, $\dot{K}\dddot{S}+\ddot{\bar{C}}r\dddot{S}^{3}+24\dot{\bar{H}}$ und $\bar{N}\bar{H}^{3}\dot{\bar{H}}\dddot{S}+\ddot{\bar{C}}r\dddot{S}^{3}+24\dot{\bar{H}}$, und haben dieselbe Zusammensetzung, wie die entsprechenden Eisenoxyd- und Thonerdesalze.

Der Kalichromalaun.

Die Kaliverbindung kann man leicht darstellen, wenn man eine verdünnte Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt; die Chromsäure giebt die Hälfte ihres Sauerstoffs an den Alkohol ab, und aus der Auflösung erhält man durch Verdampfen, wobei man eine Temperatur von 40° nicht übersteigen darf, das Doppelsalz in Krystallen. Die Krystalle sehen bei auffallendem Lichte purpurfarben aus, bei durchfallendem rubinroth; ihre wässerige Auflösung sieht röthlichblau aus. Erhitzt man diese bis 80°, so nimmt sie eine grüne Farbe an; abgedampft, krystallisirt etwas schwefelsaures Kali aus der Auflösung, das übrige scheint mit dem schwefelsauren Chromoxyd verbunden zu bleiben, denn wenn Alkohol hinzugesetzt wird, so scheidet sich ein dicker Syrup aus und kein reines schwefelsaures Kali, welches der Fall sein müfste, da das reine schwefelsaure Chromoxyd in wässerigem Alkohol löslich ist; dampft man die grüne Auflösung ab, so erhält man eine gummiähnliche Masse; läfst man jedoch die Auflösung eine Zeit lang stehen und an der Luft verdampfen, so ändert sich nach längerer Zeit die grüne Modification in die violette wieder um, und es krystallisirt das violette Doppelsalz aus der Auflösung.

Der Ammoniakchromalaun.

Die Ammoniakverbindung erhält man, indem das Chromoxydhydrat, welches man durch Fällen des Chromalauns mit Ammoniak erhalten hat, in Schwefelsäure aufgelöst und dazu so viel schwefelsaures Ammoniak hinzugesetzt wird, dafs dessen Schwefelsäure $\frac{1}{3}$ von der zur Auflösung angewandten beträgt. Die Natronverbindung erhält man auf dieselbe Weise, aber nicht in erkennbaren Krystallen, sondern als eine warzen-

Die

förmige violette Masse, $\dot{Na}\dddot{S} + \dddot{\overline{Cr}}\dddot{S}^3 + 24\dot{\overline{H}}$, welche bei 100° 16 Atome Wasser abgiebt. Die Ammoniakverbindung giebt dagegen bei 100° 18 Atome Wasser ab und muſs bis 300° erhitzt werden, damit sie die übrigen 6 Atome verliere. Die Natron- und Ammoniakverbindung verwittern.

Natronverbindung.

1031. Phosphorsaures Chromoxyd. Versetzt man eine Lösung des Kalichromalauns mit phosphorsaurem Natron, so ist der zuerst erfolgende Niederschlag dunkelviolett und von deutlich krystallinischer Beschaffenheit, $\dddot{\overline{Cr}}\overline{\dddot{P}} + 12\dot{\overline{H}}$. Die letzten Niederschläge enthalten 2 Atome Wasser weniger.

Phosphorsaures,

1032. Oxalsaures Chromoxyd krystallisirt nicht; man erhält es, wenn man Chromoxydhydrat in Oxalsäure auflöst. Es verbindet sich, so wie das oxalsaure Eisenoxyd und die oxalsaure Thonerde, mit dem oxalsauren Kali, dem oxalsauren Natron und dem oxalsauren Ammoniak zu schön krystallisirbaren Doppelsalzen, $3\dot{K}\dddot{C} + \dddot{\overline{Cr}}\dddot{C}^3 + 6\dot{\overline{H}}$, zu $3\dot{Na}\dddot{C} + \dddot{\overline{Cr}}\dddot{C}^3 + 9\dot{\overline{H}}$, und $3NH^3\dot{\overline{H}}\dddot{C} + \dddot{\overline{Cr}}\dddot{C}^3 + 6\dot{\overline{H}}$, welche dieselbe Form und dieselbe Zusammensetzung wie die Eisenoxyd- und Thonerdesalze haben. Das Ammoniak- und Natronsalz erhält man, wenn man in der Auflösung der zweifach-oxalsauren Salze dieser Basen so viel Chromoxydhydrat auflöst, als sie aufnehmen; das Kalisalz, wenn man 19 Th. zweifach-chromsaures Kali mit 55 Th. Oxalsäure versetzt und kocht, und die Auflösung, nachdem man dazu noch 27 Th. neutrales oxalsaures Kali gesetzt hat, zur Krystallisation abdampft; beim Erkalten derselben schieſsen die Krystalle an. Löst man sie, oder auch das oxalsaure Kali-Eisenoxydsalz in einer concentrirten heiſsen Auflösung des Natrondoppelsalzes auf, so erhält man beim Erkalten derselben wasserfreie Octaëder, in welchen eine geringe Menge des Natrondoppelsalzes enthalten ist.

oxalsaures Chromoxyd.

Doppelsalze desselben mit Kali, Natron und Ammoniak.

$\dot{K}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C} + 10\dot{H}$.

1033. Sowohl oxalsaures Kali als auch oxalsaures Ammoniak verbinden sich mit dem oxalsauren Chromoxyd noch in einem andern Verhältnifs zu rothen Verbindungen. Das Kalisalz erhält man, wenn man 55 Th. Oxalsäure zu einer kochenden Lösung von 19 Th. zweifachchromsaurem Kali hinzusetzt. Aus der concentrirten Lösung sondert sich nach einiger Zeit die Verbindung in rothen Körnern aus, $\dot{K}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^3 + 10\dot{H}$, das Ammoniaksalz enthält 8 Atome Wasser und ist dem Kalisalz ähnlich.

Verbindungen des oxalsauren Chromoxyds mit andern oxalsauren Salzen.

1034. Setzt man eine Lösung des violetten oxalsauren Kalisalzes zu essigsaurem Bleioxyd, so fällt ein blaugrauer Niederschlag, $3\dot{Pb}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^3 + 15\dot{H}$, zu Boden, setzt man sie zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so scheiden sich nach einiger Zeit dunkelbraune, glänzende Krystallnadeln aus, $3\dot{Ag}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^3 + 9\dot{H}$. Kocht man eine concentrirte Lösung von oxalsaurem Chromoxyd mit frisch gefälltem oxalsauren Kalk, so scheidet sich aus der warmen filtrirten Auflösung eine Masse aus, die beim Auswaschen rosenrothe Krystallblättchen zurückläfst, $3\dot{Ca}\ddot{C} + \ddot{Cr}\ddot{C}^3 + 18\dot{H}$. Auf dieselbe Weise erhält man das Barytsalz. Die oxalsaure Magnesia verbindet sich wahrscheinlich, wie das oxalsaure Kali, in zwei Verhältnissen mit dem oxalsauren Chromoxyd.

Der Chromeisenstein, $\dot{Fe}\ddot{Cr}$.

1035. Chromoxyd-Eisenoxydul. Das Chromoxyd verhält sich, so wie das Eisenoxyd und die Thonerde, gegen starke Basen wie eine Säure. Der *Chromeisenstein*, das vorzüglichste Chromerz, ist eine solche Verbindung. Er kommt zuweilen in Octaëdern krystallisirt vor, also in derselben Form und mit analoger Zusammensetzung, wie der Magneteisenstein, der Spinell u. s. w. Ist er ganz rein, so besteht er aus Chromoxyd und Eisenoxydul, $\dot{Fe}\ddot{Cr}$. Häufig finden sich aber in denselben Krystallen Eisenoxyd-Magnesia, Thonerde-Magnesia und Chromoxyd-Magnesia mit dieser Verbindung zusammen krystallisirt. Gewöhnlich kommt er jedoch in gröfseren Massen, welche oft Spaltungsrichtungen nach den Octaëderflächen zeigen, mit

andern Substanzen gemengt vor, z. B. in kleinen Gängen im Serpentin und in talkigen Gesteinen, und in grofsen Massen mit Magneteisenstein; er gehört demnach den älteren vulcanischen Gebilden der Erdoberfläche zu. Auf diese Weise kommt er vor bei Silberberg in Schlesien, in Schottland auf den Inseln Fetler und Unst, am Ural und in Nordamerika; häufig auch in dem Gold und Platin führenden Sande, im Allgemeinen aber in dem Sande, welcher durch Zerstörung eines chromeisensteinhaltigen Gebirges entstanden ist. Er hat ein specifisches Gewicht von 4,5, ist etwas weicher, als Feldspath, und unschmelzbar.

Chromoxyd-Magnesia, $\dot{Mg}\ddot{Cr}$.

1036. Chromoxyd-Magnesia. Erhitzt man chromsaure Kali-Magnesia, so schmilzt sie zuerst; bei gesteigerter Temperatur findet plötzlich eine rasche Zersetzung Statt, indem unter heftigem Aufbrausen Sauerstoffgas sich entwickelt. Hat dieses aufgehört, so zieht man aus dem Rückstand mit Wasser neutrales chromsaures Kali aus und mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure noch etwas beigemengte Magnesia. Das braune Pulver, $\dot{Mg}\ddot{Cr}$, welches zurückbleibt, ist in Alkalien und Säuren unlöslich, nur beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure löst es sich langsam auf. Auf ähnliche Weise verhält sich das chromsaure Zinkoxyd-Kali, welches eine violettbraune Verbindung von Chromoxyd mit Zinkoxyd zurückläfst.

Chromoxyd-Zinkoxyd.

Die chromsauren Salze.

1037. Vermittelst des chromsauren Kali's stellt man die übrigen chromsauren Salze und Chromverbindungen dar; dieses bildet sich leicht, wenn man Chromoxyd mit Kali beim Zutritt der Luft erhitzt. Erhitzt man z. B. einen Krystall von oxalsaurem Chromoxydkali auf einem Platinblech in der Spirituslampe, so bildet sich zuerst Chromoxydkali, welches sehr bald gelb wird, indem es sich zu chromsaurem Kali oxydirt. Viele chromsaure Salze sind in Wasser unlöslich; man erhält sie, wenn man ein lösliches Salz der Basis mit neutralem chrom-

sauren Kali fällt; andere, welche löslich sind, erhält man durch Auflösen der Basis in der Säure.

Darstellung des chromsauren Kali's aus dem Chromeisenstein.

1038. Aus dem Chromeisenstein gewinnt man das zweifach-chromsaure Kali im Grofsen, wenn man den fein geriebenen Chromeisenstein in einem Flammenofen mit kohlensaurem Kali schmilzt, wobei Chromoxyd auf Kosten der Luft zu Chromsäure sich oxydirt. Diese Oxydation geht rascher vor sich, wenn man Salpeter anwendet, und kann alsdann auch in einem Tiegel vorgenommen werden, wird aber dadurch zu kostbar. Die geschmolzene Masse zieht man mit Wasser aus, und zu der eingedampften Auflösung setzt man einen Ueberschufs von Essigsäure. Beim Erkalten sondert sich das zweifach-chromsaure Kali in Krystallen aus; durch Umkrystallisiren kann man es reinigen.

Einfach-,

1039. Einfach-chromsaures Kali erhält man durch Sättigung des zweifach-chromsauren Kali's vermittelst kohlensauren Kali's. Es ist sehr leicht löslich in kochendem Wasser und in der Hälfte seines Gewichts kaltem. Durch Verdampfen der wässerigen Auflösung erhält man es in grofsen gelben Krystallen von der Form des schwefelsauren Kali's. Es ist wasserfrei; die Auflösung desselben reagirt alkalisch.

Zweifach-chromsaures Kali.

1040. Zweifach-chromsaures Kali ist in 10 Th. kalten und viel weniger warmen Wassers löslich. Es schiefst aus der concentrirten warmen Auflösung in grofsen gelbrothen Krystallen beim Erkalten derselben an. Noch vor der Rothglühhitze schmilzt es, und beim Erkalten erstarrt es zu einer krystallinischen Masse, welche, wegen der ungleichen Zusammenziehung der Krystalle nach verschiedenen Richtungen, zu einem Pulver zerfällt. Einzeln stehende Krystalle bleiben dabei unverändert, und haben die Form des aus der wässerigen Auflösung krystallisirten Salzes.

Verbindung desselben

1041. Löst man gleiche Atome Quecksilberchlorid und zweifach-chromsaures Kali in kochendem Wasser

auf, so sondert sich beim Erkalten eine rothe krystallinische Masse aus, die sich unverändert im Wasser wieder auflöst, und durch Umkrystallisiren in kleinen erkennbaren Krystallen, $\dot{K}\ddot{C}r^2 + HgCl$, erhalten werden kann.

mit Quecksilberchlorid.

1042. Dreifach-chromsaures Kali erhält man krystallisirt, wenn man saures chromsaures Kali mit Salpetersäure versetzt. Es ist tief roth gefärbt. Alle drei Verbindungen der Chromsäure mit Kali sind wasserfrei.

Dreifach-chromsaures Kali.

1043. Kocht man eine wässerige Auflösung von zweifach-chromsaurem Kali eine Zeit lang mit Salzsäure, oder mischt man eine Auflösung von Chlorkalium und chromsaurem Chromsuperchlorid, so krystallisirt beim Erkalten der heifsen concentrirten Auflösung eine Verbindung von Chlorkalium und Chromsäure, $KCl + 2\ddot{C}r$, heraus; setzt man zu den Krystallen Wasser hinzu, so werden sie zerlegt, und beim Verdampfen der Auflösung erhält man zweifach-chromsaures Kali, bei einem Zusatz von Salzsäure jedoch die frühere Verbindung wieder. Mit chromsaurem Superchlorid und Salmiak, Chlornatrium und mehreren andern Chlormetallen kann man ähnliche Verbindungen erhalten.

Chromsäure und Chlorkalium.

1044. Chromsaures Natron erhält man, wenn man reines Chromoxyd mit salpetersaurem Natron schmilzt. Es ist sehr leicht löslich in Wasser. Beim Erkalten der concentrirten Auflösung schiefst es in grofsen und schönen Krystallen, $\dot{N}a\ddot{C}r + 10\dot{H}$, von der Form des Glaubersalzes an.

Chromsaures Natron.

1045. Einfach-chromsaures Ammoniak, $NH^3 \dot{H}\ddot{C}r$, krystallisirt in derselben Form, wie das selensaure. Man erhält es durch Sättigung der Chromsäure mit Ammoniak. An der Luft giebt es Ammoniak ab.

Einfach-,

1046. Zweifach-chromsaures Ammoniak erhält man, wenn man eine concentrirte Lösung von Chromsäure in zwei Theile theilt, den einen mit Ammoniak

Zweifach-chromsaures Ammoniak

sättigt und den andern zur gesättigten Lösung hinzusetzt und zur Krystallisation abdampft. Aus der warmen Lösung sondern sich Krystalle aus, deren Form ein schiefes Prisma ist, $\bar{N}H^3\dot{H}\ddot{C}r^2$, aus der kalten Lösung Krystalle von der Form des sauren chromsauren Kali's und von derselben Zusammensetzung, wie die vorigen. Erhitzt, brennt die Verbindung ab, indem sie sich in Chromoxyd, Stickstoff und Wasser zerlegt ($\bar{N}H^3\dot{H}\ddot{C}r^2 = \overline{\dot{C}r}$, $4\dot{H}$ und $\bar{N}$). An einer Stelle angezündet, brennt das Salz ab, indem das Chromoxyd Blättchen bildet und einen viel gröfsern Raum einnimmt, als vorher.

Chromsaures Kali-Ammoniak.

1047. Löst man zweifach-chromsaures Kali in einer heifsen, sehr concentrirten Ammoniaklösung, so scheiden sich bei dem Erkalten gelbe Krystalle eines Doppelsalzes, $\dot{K}\ddot{C}r + \bar{N}H^3\dot{H}\ddot{C}r$, von der Form des chromsauren Ammoniaks aus.

Chromsaure Kalkerde.

1048. Chromsaure Kalkerde erhält man, wenn man Kalkerde in verdünnter Chromsäure auflöst und die Flüssigkeit langsam verdampfen läfst, als krystallinische Kruste, $\dot{C}a\ddot{C}r + \dot{H}$: sie ist bei ungefähr 55° am leichtesten in Wasser löslich.

Chromsaure Kali-Kalkerde.

Versetzt man eine Lösung von zweifach-chromsaurem Kali mit Kalkhydrat, bis sich nichts mehr davon auflöst, und verdampft die Lösung an einem warmen Orte, so erhält man lange prismatische Krystalle, $\dot{K}\ddot{C}r + \dot{C}a\ddot{C}r + \dot{H}$; erhitzt, geben sie zuerst ihr Wasser ab und schmelzen, ohne sich weiter zu verändern. Sie sind leicht in Wasser löslich, zersetzen sich aber beim Kochen in eine schwerlösliche Verbindung, die weniger chromsaures Kali enthält.

Chromsaure Magnesia.

1049. Chromsaure Magnesia bildet sich, wenn Chromsäure, in Wasser gelöst, mit Magnesia gesättigt wird; durch Verdampfen und Hinstellen erhält man sie in grofsen und gut bestimmbaren Krystallen, $\dot{M}g\ddot{C}r + 7\dot{H}$, welche dieselbe Form wie die schwefelsaure Magnesia

haben und noch leichter im Wasser löslich sind, als diese. Im luftleeren Raume verlieren sie 2 Atome Wasser.

Chromsaure Kali-Magnesia.

1050. Versetzt man eine Lösung des zweifach-chromsauren Kali's so lange mit Magnesia, als diese sich noch auflöst, und dampft die Lösung im Wasserbade ab, so setzen sich bei einer bestimmten Concentration Krystallkrusten, $\dot{K}\ddot{C}r+\dot{M}g\ddot{C}r+2\dot{H}$, an die Wände des Gefäfses. Sie lösen sich in 3 Th. Wasser von 60°, bei einer höhern Temperatur zerlegen sie sich; in kaltem Wasser sind sie fast eben so löslich.

Chromsaure Ammoniak-Magnesia.

1051. Chromsaure Magnesia, mit chromsaurem Ammoniak versetzt, giebt schöne gelbe Krystalle eines Doppelsalzes, $NH^3\dot{H}\ddot{C}r+\dot{M}g\ddot{C}r+6\dot{H}$, die wahrscheinlich die Form des entsprechenden schwefelsauren Salzes haben.

Chromsaures Manganoxydul

1052. Chromsaures Manganoxydul. Versetzt man eine verdünnte Lösung von chromsaurem Kali mit schwefelsaurem Manganoxydul, so scheidet sich nach einiger Zeit eine braune, krystallinische Masse aus, die schwer löslich in Wasser und leicht löslich in Salpetersäure ist, $\dot{M}n^2\ddot{C}r+2\dot{H}$.

Chromsaures Bleioxyd, $\dot{P}b\ddot{C}r$. Rothbleierz.

1053. Chromsaures Bleioxyd kommt in der Natur schön krystallisirt vor. Es ist unter dem Namen *Rothbleierz* bekannt, und zeichnet sich durch seine schöne rothe Farbe aus; zerrieben, giebt es ein pomeranzengelbes Pulver. Im Grofsen gewinnt man es durch Fällung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali. Die Farbe dieses Pulvers gehört zu den schönsten gelben Farben der Malerei, und wird insbesondere zu lackirten Waaren und für den Tapetendruck in grofser Menge verbraucht; aus einer verdünnten Auflösung gefällt, ist es etwas heller, als aus einer concentrirten. Es ist im Handel unter dem Namen Chromgelb bekannt. Es wird häufig mit fremden Substanzen versetzt. Für die Darstellung eines solchen unreinen

Chromgelb.

Chromgelbs kann das Gemenge von schwefelsaurer Kalkerde und schwefelsaurem Bleioxyd, welches man bei Darstellung der essigsauren Alaunbeize erhält, verwendet werden; digerirt man es mit einer Auflösung von chromsaurem Kali, so bildet sich chromsaures Bleioxyd und schwefelsaures Kali.

Basisch chromsaures Bleioxyd, $\dot{P}b^2 \ddot{C}r$.

1054. **Basisch chromsaures Bleioxyd** erhält man als braunen Niederschlag, wenn man neutrales chromsaures Kali mit eben so viel Kali versetzt, als es enthält, und mit salpetersaurem Bleioxyd fällt. Es bildet sich auch, wenn man das neutrale chromsaure Bleioxyd mit neutralem chromsauren Kali im Ueberschuſs kocht, wobei sich zweifach-chromsaures Kali bildet. Als dichtes Pulver von schöner zinnoberrother Farbe erhält man es, wenn man 1 Th. neutrales chromsaures Bleioxyd in 5 Th. schmelzenden Salpeter einträgt, wobei Salpetersäure ausgetrieben wird. Die Verbindung läſst man sich setzen, gieſst die geschmolzene Salzmasse ab, und zieht den erhaltenen Rückstand mit Wasser schnell aus; zerrieben wird es gelb.

Chromsaures Silberoxyd.

1055. **Chromsaures Silberoxyd** erhält man als braunrothen Niederschlag, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit chromsaurem Kali versetzt; sind die Auflösungen sauer und warm, so bleibt ein Theil des Salzes aufgelöst, scheidet sich aber beim Erkalten in rothen Krystallen aus. In einer warmen concentrirten Ammoniakflüssigkeit aufgelöst, giebt es beim Erkalten derselben groſse und gut bestimmbare Krystalle, $\dot{A}g\ddot{C}r + 2NH^3$, welche wie die des schwefelsauren und selensauren Salzes zusammengesetzt sind und dieselbe Form haben.

$\dot{A}g\ddot{C}r + 2NH^3$.

Basisch-chromsaure Salze

1056. Chromsaures Kupferoxyd und chromsaures Zinkoxyd, den schwefelsauren Salzen analog zusammengesetzt und mit diesen von gleicher Krystallform, existiren nicht. Fällt man die Salze des Kupfer-, Cadmium-, Nickeloxyds und mehrerer anderer Metalloxyde mit neutralem chromsauren Kali, so ist in der rückständigen

Flüssigkeit ein Ueberschufs von Säure enthalten und der Niederschlag besteht aus einem basisch chromsauren Salze und chromsaurem Kali, welches man nur durch langes Kochen entfernen kann. *des Kupferoxyds,* Das basisch chromsaure Kupferoxyd, $\dot{Cu}^4 \ddot{Cr} + 5\dot{H}$, hat eine chocoladenbraune Farbe; rührt man es mit Wasser an, leitet in die Flüssigkeit so lange Ammoniakgas, bis sie klar und blaugrün wird, und setzt sie einer Temperatur unter 0° aus, so scheiden sich aus derselben dunkelgrüne, prismatische Krystalle aus, $2.NH^3 \dot{H}\ddot{Cr} + 3.\dot{Cu}NH^3$. Stellt man die Mutterlauge unter eine Glocke mit Kalk, so erhält man neben den vorher erwähnten grofse prismatische Krystalle von schöner Ultramarinfarbe, die leicht zerfliefsen und durch Luft und Wasser leicht zersetzt werden, $\dot{Cu} + 2.NH^3 + 4\dot{H}$, eine Verbindung, die man direct gar nicht oder nur sehr schwierig darstellen kann.

Zinkoxyds, 1057. Setzt man nach und nach kohlensaures Zinkoxyd zu Chromsäure, so bildet sich ein gelber Niederschlag, $\dot{Zn}^4 \ddot{Cr} + 5\dot{H}$, welcher durch Ammoniak erst nach langer Zeit aufgelöst wird. Zu der Lösung wird abwechselnd Alkohol gesetzt und Ammoniak hindurch geleitet, bis man einen Brei erhält, der durch kleine cubische, gelbe Krystalle gebildet wird, $NH^3 \dot{H}\ddot{Cr} + \dot{Zn}NH^3 + 4\dot{H}$. Die Mutterlauge, auf ähnliche Weise wie die des Kupferoxydsalzes behandelt, läfst Zinkoxydhydrat zurück.

Cadmiumoxyds, Das basisch chromsaure Cadmiumoxyd wird wie das Kupfersalz bereitet und besteht aus kleinen Krystallen, $NH^3 \dot{H}\ddot{Cr} + \dot{Cd}NH^3 + 2\dot{H}$.

Nickeloxyds. Das Nickelsalz, auf dieselbe Weise dargestellt, $\dot{Ni}^4 \ddot{Cr} + 6\dot{H}$, ist braun, nicht krystallinisch und wird leicht von Ammoniak gelöst, aus der Lösung sondern sich grünlich gelbe Krystalle aus, $NH^3 \dot{H}\ddot{Cr} + \dot{Ni}\,2.NH^3 + 3\dot{H}$.

Chromchlorür. 1058. **Chromchlorür.** Leitet man über das violette Chromchlorid in einem erhitzten Glasrohr reines

Wasserstoffgas, so entwickelt sich Chlorwasserstoff und zuletzt bleibt ein weifser Rückstand, Cr Gl, welcher sich mit Entwickelung von Wärme in Wasser zu einer blauen Flüssigkeit auflöst, die an der Luft sogleich Sauerstoff aufnimmt und grün wird.

Chromchlorid.

1059. Chromchlorid erhält man, wenn man über ein Gemenge von Chromoxyd und Kohle, welches in einem Porzellanrohr bis zum Glühen erhitzt wird, trocknes Chlorgas strömen läfst, in schönen Schuppen von violetter Farbe sublimirt. Mit der Kohle gemengt, bleibt gewöhnlich etwas Chromchlorür zurück. Das Chromchlorid ist fast ganz unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, in concentrirter Schwefelsäure und in Königswasser. Setzt man zum Wasser jedoch eine kleine Quantität Chromchlorür, so löst es sich unter Entwickelung von viel Wärme zu einer grünen Flüssigkeit auf. 1 Th. Chromchlorür in 10,000 Th. Wasser gelöst, bewirkte die Lösung von einer so grofsen Menge Chromchlorid, dafs ihre Grenze nicht bestimmt werden konnte. Nimmt das Chromchlorür Sauerstoff auf, so verliert es diese Eigenschaft, die übrigens das Chromchlorid auch nicht besitzt. Wie das Chromchlorür wirken Zinnchlorür, wovon 1 Th. bei gewöhnlicher Temperatur 200 Th. Chromchlorid löslich machte, auch Eisenchlorür und Kupferchlorür, also die Verbindungen, welche noch Chlor aufnehmen können, bewirken diese Erscheinungen, während die mit Chlor gesättigten sie nicht zeigen. Eine ähnliche Erscheinung ist schon von dem unlöslichen oder schwerlöslichen schwefelsauren Eisenoxyd (s. o. §. 363) angeführt worden, dessen Lösung durch einen sehr kleinen Zusatz von Eisenvitriol bewirkt wird. Beim Chromchlorid tritt unstreitig derselbe Fall ein. Es wird aus dem unlöslichen Zustande in den löslichen übergeführt, sei es dadurch, dafs Chromchlorür durch chemische Verwandtschaft einen Theil Chromchlorid bindet und dieses dadurch in einen solchen Zustand versetzt, dafs es sich mit Wasser verbinden und darin lösen kann, dem Chromchlorür durch

Wasser also wieder entzogen werden kann, und dafs dann das frei gewordene Chlorür mit einer neuen Quantität Chlorid sich verbindet, und dieser Prozefs sich schnell so lange wiederholt bis alles Chromchlorid löslich geworden ist; oder sei es, dafs durch blofse Anziehung auf kleine Entfernungen das Chromchlorür einen Theil des Chromchlorids in einen solchen Zustand versetzt, dafs es sich im Wasser löst und dann auf einen andern Theil wirkt. Im erstern Fall wirkt es wie das Stickstoffoxyd bei der Schwefelsäuredarstellung, im letztern wie das poröse Platin bei der Oxydation des Wasserstoffs.

Chromsuperchlorid, chromsaures.

1060. **Chromsuperchlorid** hat man bisher nur in Wasser gelöst dargestellt, indem man Chromsäure und Salzsäure kalt mit einander mengt, oder mit Chromsäure verbunden, $\mathrm{Cr}\overline{\mathrm{C}}\mathrm{l}^{3}+2\dddot{\overline{\mathrm{C}}\mathrm{r}}$. Die wässerige Auflösung zerlegt sich sehr leicht, z. B. durch Erwärmen, indem die Hälfte des Chlors entweicht. Das chromsaure Chromsuperchlorid erhält man, wenn man 10 Th. Kochsalz mit 16,9 Th. neutralem chromsauren Kali zusammenschmilzt und die erkaltete Masse in gröbere Stücke zerschlägt; auf diese giefst man in einer Tubulatretorte, welche mit einer Vorlage, die man kalt erhalten kann, versehen ist, 30 Th. Nordhäuser Schwefelsäure. Es entwickelt sich sogleich ein intensiv, wie salpetrichte Säure, gefärbtes Gas, welches sich in der Vorlage zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet. Diese ist sehr flüchtig, und wird vom Wasser unter starker Erhitzung aufgelöst, indem Chlorwasserstoffsäure sich bildet. Chlor und Jod werden davon aufgelöst. Ihr spec. Gewicht im gasförmigen Zustande beträgt 5,9. Wahrscheinlich darf man diesen Körper als aus 1 At. Chrom, 2 At. Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor, $\ddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{r}$, also ähnlich der Uranverbindung (s. o. §. 586. u. 591.) zusammengesetzt ansehen.

Chromsuperfluorid.

1061. **Chromsuperfluorid** erhält man, wenn man 4 Th. chromsaures Bleioxyd, 3 Th. reines Flufsspathpul-

ver und 7 Th. Nordhäuser Schwefelsäure in einem Platingefäfse der Destillation unterwirft, wobei sich schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaure Kalkerde und Chromsuperfluorid bilden, welches übergeht und in einem erkalteten und trocknen Gefäfs von Blei oder Platin sich verdichten läfst. Es bildet eine blutrothe Flüssigkeit; etwas erwärmt, nimmt es gasförmigen Zustand an; mit kieselsauren und wasserhaltigen Substanzen in Berührung gebracht, zerlegt es sich sogleich, indem Chromsäure und Fluorkiesel oder Fluorwasserstoffsäure sich bilden. In Glasgefäfsen, welche man inwendig mit Harz überzogen hat, kann man es wenigstens so lange unzersetzt erhalten, dafs man seine Eigenschaften erkennen kann. Leitet man die Dämpfe desselben in ein Platingefäfs, auf dessen Boden sich etwas Wasser befindet und das man mit nassem Papier zugedeckt hat, so wird durch die Feuchtigkeit der Luft des Gefäfses die Verbindung zerlegt in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure, welche um die Oeffung des Gefäfses als eine wollige, zinnoberrothe Masse sich ansetzt. Da mit dem Chromsuperfluorid Fluorwasserstoffsäure übergeht, so hat man noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden können, ob die warme Flüssigkeit reines Chromsuperfluorid, oder eine Verbindung desselben mit Chromsäure ist.

Stickstoffchrom.

1062. Stickstoffchrom bildet sich, wenn man zu wasserfreiem Chromchlorid, welches man erhitzt, Ammoniakgas leitet. Es ist eine schwarze Masse, welche, geglüht, sich entzündet. Mit Kupferoxyd erhitzt, giebt es unter Feuererscheinung Stickstoff mit etwas Stickstoffoxyd gemengt.

Schwefelchrom, $\text{Cr} S^3$.

1063. Schwefelchrom bildet sich, wenn man Schwefelkohlenstoff über stark glühendes Chromoxyd leitet, oder Fünffach-Schwefelkalium mit Chromoxyd bis zu einer sehr hohen Temperatur erhitzt; im letzteren Falle sieht es, wenn man das Schwefelkalium mit Wasser ausgezogen hat, krystallinisch aus. Es wird von Salpetersäure oxydirt.

Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine Auflösung von chromsaurem Kali, so bildet sich Schwefelkalium und ein der Chromsäure entsprechendes Schwefelchrom, welches durch Säuren herausgefällt werden kann, sich aber rasch zerlegt.

Phosphorchrom, Eisenchrom.

1064. Mit Phosphor erhält man Chrom verbunden, wenn man phosphorsaures Chromoxyd, mit Eisen, wenn man Chromeisenstein, Hammerschlag und Glas in einem Kohlentiegel stark erhitzt. Das Chromeisen ist schmelzbar. Das Phosphorchrom bildet eine wenig zusammenhängende Masse, welche sich nicht in Säuren auflöst.

40. Tellur.

Vorkommen.

1065. Das Tellur kommt in der Natur zwar gediegen vor, mit etwas Tellureisen und Gold gemengt, ist aber sehr selten. Ferner kommen das *Blättererz*, Tellurblei, mechanisch gemengt mit Schwefelblei und Tellurgold, zu Nagyag und zu Sawodinskj, *Tellurwismuth*, $BiS^3 + 2BiTe^3$, welches aus Schwefelwismuth und Tellurwismuth besteht, bei Schemnitz, eine andere Verbindung, $BiS^3 + 3BiTe$, in Brasilien, Tellursilberblei, $AgTe + PbTe + 3Au^2Te^3$, Tellursilbergold, $AgTe + 6AuTe^3$, und Tellursilber, $AgTe$, zu Sawodinskj als Mineralien vor.

Darstellung des Tellurs.

1066. Am leichtesten erhält man es aus dem Tellurwismuth, welches in Schemnitz vorkommt. Das fein gepulverte Erz wird mit dem gleichen Gewicht kohlensauren Natrons gemengt und mit Oel zum Teig angerührt, welchen man, bei allmählig gesteigerter Hitze, in einem Tiegel mit gut schliefsendem Deckel bis zum Weifsglühen erhitzt. Es bildet sich dadurch Tellurnatrium und Schwefelnatrium, und das Wismuth scheidet sich davon metallisch aus. Die erkaltete Masse wird fein gerieben, mit Wasser ausgezogen und ausgewaschen, wobei man den Zutritt der Luft zu der Masse so viel als möglich abhalten mufs. An der Luft oxydiren sich dann das Tellurna-

trium und Schwefelnatrium, welches man auch dadurch befördern kann, dafs man Luft mit einem Blasebalg durch die Flüssigkeit leitet; das Tellur scheidet sich metallisch aus. Aus dem Tellursilber erhält man das Tellur, wenn man es in Salpetersäure auflöst, das Silber mit Salzsäure fällt, die Flüssigkeit, bis alle Salpetersäure verjagt ist, abdampft, den Rückstand mit Salzsäure auflöst, und die Auflösung mit schweflichtsaurem Natron versetzt; die schweflichte Säure oxydirt sich zu Schwefelsäure, indem sie die tellurichte Säure zu Metall reducirt. Auf dieselbe Weise kann man auch das Tellur aus dem Tellurblei gewinnen, indem man das Bleioxyd durch Schwefelsäure fällt.

Das gefällte Tellur reinigt man vollständig durch Destillation. Die Temperatur, bis zu welcher man eine Porcellanretorte in einem gewöhnlichen Windofen erhitzen kann, ist jedoch nicht dazu hinreichend. Die Destillation gelingt nur, wenn man das Tellurgas vermittelst eines andern Gases in die kälteren Theile des Apparats führt. Man erhitzt zu diesem Endzweck ein Porcellanrohr, in welches man ein Schiffchen von Porcellan, mit Tellur gefüllt, hineingeschoben hat, in einem Windofen so stark als man kann, und leitet Wasserstoffgas durch das Porcellanrohr. In den kälteren Theilen des Rohrs setzt sich alsdann das mit dem Wasserstoffgas fortgeführte Tellur in Kugeln, in Nadeln und als eine zusammengeschmolzene Masse an.

Physikalische,

1067. Das Tellur ist silberweifs und sehr glänzend. Wenn man eine gröfsere Masse schmilzt und sie langsam erkalten läfst, so erhält man es von so grobblättrigem krystallinischen Gefüge, dafs man die Form bestimmen kann; es ist ein Rhomboëder, und zwar ist es isomorph mit dem Arsenik und dem Antimon. Es ist spröde, und unter den Metallen ein schlechter Leiter der Elektricität und der Wärme. Sein spec. Gewicht beträgt 6,25. Es hat ungefähr denselben Schmelzpunkt, wie das Antimon. Bei einer starken Rothglühhitze verflüchtigt es sich. Fein

gepulvertes Tellur löst sich wie Selen und Schwefel in Nordhäuser Vitriolöl oder in wasserfreier Schwefelsäure mit purpurrother Farbe auf. Setzt man Wasser zur Auflösung hinzu, so scheidet es sich als fein vertheiltes Pulver aus. Kocht man es mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat, so entsteht auch eine purpurrothe Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser farblos wird, indem Tellur sich ausscheidet. Bei dieser Auflösung hat sich aber Tellurkalium und tellurichtsaures Kali gebildet, welche beim Verdünnen sich wiederum zu Kali und Tellur zersetzen. Man sieht dies am besten aus dem Verhalten des Tellurs zum kohlensauren Kali; wenn nämlich ein Gemenge beider erhitzt wird, so entwickelt sich Kohlensäure, eben so wie dies beim Schmelzen mit Schwefel der Fall ist, und giefst man Wasser darauf, so scheidet sich gleichfalls metallisches Tellur aus.

chemische Eigenschaften desselben.

1068. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt das Tellur mit blauer Farbe. Von Salpetersäure wird es leicht zu tellurichter Säure oxydirt; mit Salzsäure bleibt es unverändert. Es verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu tellurichter Säure und Tellursäure. Bei gleicher Menge Metall verhalten sich die Sauerstoffmengen, wie 2 : 3, und der Sauerstoff der Basis in den tellurichtsauren Salzen zu dem der Säure, wie 1 : 2, und und in den tellursauren Salzen, wie 1 : 3. Die Zusammensetzung der tellurichten Säure wurde durch die Gewichtszunahme des Tellurs, wenn es durch Salpetersäure zu tellurichter Säure oxydirt wird, ermittelt, und die der Tellursäure durch Bestimmung des Sauerstoffs, welchen die Tellursäure abgiebt, wenn sie geglüht wird. Sowohl die tellurichte Säure als die Tellursäure, so wie die Verbindungen beider Säuren, kann man in zwei isomerischen Modificationen erhalten. Die Umänderung der einen Modification in die andere beruht darauf, dafs die eine Wasser abgiebt; dies könnte darauf führen, dafs die Ursache jener Isomerie dieselbe sei,

wie bei den phosphorsauren und paraphosphorsauren Salzen.

Ganz eigenthümlich ist das Verhalten des Tellurs zum Jod, Brom und Chlor; es verhält sich zu diesen Körpern wie Schwefel, besonders wie sich Schwefel zu Jod verhält. Die bestimmten Verbindungen schmelzen in allen Verhältnissen unter einander zusammen; die niedrigsten lösen Tellur auf, und Jod schmilzt in jedem Verhältnisse mit Tellur zusammen. Schwefel und Tellur lassen sich gleichfalls in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen. Die Verbindung von Tellur und Wasserstoff erhält man auf dieselbe Weise und mit denselben Eigenschaften, wie Schwefelwasserstoffgas. Gegen Metalle verhält es sich gleichfalls wie Schwefel, mit dem es also in seinem chemischen Verhalten grofse Aehnlichkeit hat.

Tellurichte Säure, Te,

1069. Tellurichte Säure. Sie bildet sich durch Verbrennen des Metalls an der Luft, und durch Oxydation desselben mittelst Salpetersäure. Uebergiefst man gepulvertes Tellur mit Salpetersäure von 1,25, so oxydirt es sich rasch und löst sich in Salpetersäure auf. Schüttet man die Auflösung, ehe sich etwas abgesetzt hat, in Wasser, so scheidet sich eine wasserhaltige tellurichte Säure aus. Läfst man jedoch die Auflösung stehen, so sondert sich die tellurichte Säure wasserfrei in Krystallen aus, welche Octaëder sind. Sie sieht weifs aus. Erhitzt, wird sie gelb, beim Erkalten wieder weifs. Bei der Glühhitze schmilzt sie zu einer durchsichtigen gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten so grofse Krystalle bildet, dafs man ihre Form erkennen kann. Stark erhitzt, verflüchtigt sie sich im Strom eines andern Gases und setzt sich als Mehl an die kälteren Theile des Apparats ab. Von Wasserstoff wird sie nur bei einer Temperatur, wobei das Metall Gasform annimmt, reducirt. Mit Kohle erhitzt, wird sie leicht zersetzt. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich. Die Lösung röthet das Lackmuspapier nicht. Auf die Zunge gebracht, bemerkt man nicht

die wasserfreie,

sogleich, sondern erst nach einiger Zeit, einen metallischen Geschmack. Sie ist in Säuren wenig löslich.

Eine wasserhaltige tellurichte Säure erhält man am leichtesten, wenn man tellurichtsaures Kali in Wasser auflöst und mit so viel Salpetersäure versetzt, dafs diese ein wenig im Ueberschufs bleibt. Man läfst den Niederschlag etwas mit der sauren Flüssigkeit stehen, um ihm jede Spur von Kali zu entziehen, filtrirt ihn sodann, und läfst ihn an der Luft trocknen. Er ist ein weifses, leichtes Pulver von metallischem Geschmack; ist nicht unbedeutend in Wasser löslich; die Auflösung röthet das Lackmuspapier. Erwärmt man die Säure bis 40°, oder versucht man sie in der Wärme zu trocknen, so geht sie in die wasserfreie Säure über und röthet nicht mehr das Lackmuspapier. Sie löst sich leicht in Säuren auf. Aus der Lösung in Salpetersäure sondert sich sehr bald die wasserfreie Säure aus, welche nur sehr wenig in Salpetersäure löslich ist. Die andern Säuren behalten sie unverändert aufgelöst. Die oxalsaure und weinsaure tellurichte Säure kann man beim freiwilligen Verdunsten der Auflösung krystallisirt erhalten. Tellurichte Säure, welche durch Einwirkung des Tellurs auf wasserfreie Schwefelsäure sich gebildet hat, verbindet sich mit einem Antheil derselben zu einer weifsen Masse, die durch Wasser zerlegt wird, indem die Säure zurückbleibt. Die tellurichte Säure wird aus ihren Verbindungen mit andern Säuren, wenn man ihre Auflösung mit Salzsäure versetzt, durch schweflichte Säure metallisch ausgeschieden. Die wasserhaltige Säure löst sich leicht in Ammoniak und in kohlensauren Alkalien auf, welche dadurch in zweifach-kohlensaure Salze umgeändert werden. Die wasserfreie Säure wird nur wenig dadurch aufgelöst, wenn sie nicht lange damit gekocht wird. In den bekannten tellurichtsauren Salzen ist die Säure als Hydrat enthalten.

die wasserhaltige.

Verbindungen derselben mit Oxalsäure und Weinsäure.

1070. Die tellurichte Säure hat nur sehr schwache

Telluricht-

saure Salze. Verwandtschaft zu den Basen; sie wird schon durch die Kohlensäure der Luft ausgeschieden. Sie verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit den Basen zu einfach-, doppelt- und vierfach-tellurichtsauren Salzen, von denen die, welche ein Alkali enthalten, in Wasser leicht löslich, die, welche eine alkalische Erde enthalten, etwas löslich, die andern unlöslich sind. Bei einer erhöhten Temperatur schmelzen die Salze des Kali's, Natrons und der Baryterde sehr leicht, besonders die vierfach-tellurichtsauren Salze, welche auch sonst die ausgezeichnetsten sind. Erhitzt man kohlensaures Kali, Natron oder Baryterde mit tellurichter Säure, so treibt sie so viel Kohlensäure aus, dafs der Sauerstoff der damit verbundenen Base zu dem Sauerstoff der tellurichten Säure sich wie 1 : 2 verhält. Man kann die verschiedenen Salze dieser Basen am leichtesten durch Zusammenschmelzen gewogener Quantitäten von Säure und kohlensauren Salzen erhalten.

Tellurichtsaures Kali, 1071. Tellurichtsaures Kali, durch Schmelzen erhalten, liefert beim Erkalten eine krystallinische Masse. In kochendem Wasser aufgelöst und unter der Glocke Luftpumpe abgedampft, erhält man sie als körnige Masse.

zweifach-, Zweifach-tellurichtsaures Kali löst sich in heifsem Wasser unverändert auf; beim Erkalten der Auflösung zersetzt es sich in das neutrale Salz, welches aufgelöst bleibt, und in das vierfach-tellurichtsaure Salz, $\dot{K}\ddot{T}e^4 + 4\dot{H}$, welches ungelöst zurückbleibt.

vierfach-, $\dot{K}\ddot{T}e^4+4\dot{H}$. Das vierfach-tellurichtsaure Kali erhält man auf diese Weise, oder wenn man tellurichte Säure mit kohlensaurem Kali kocht. In der Auflösung bildet sich nur zweifach-tellurichtsaures Kali, welches sich beim Erkalten derselben auf die angeführte Weise zerlegt. Zieht man das vierfach-tellurichtsaure Kali mit Wasser aus, so bleibt die tellurichte Säure als Hydrat zurück. Kocht man dieses mit Wasser, so bleibt wasserfreie tellurichte Säure zurück und in der heifsen Auflösung ist zweifach-tellurichtsaures Kali enthalten.

Tellurichtsaures Natron.

1072. Die **Natronsalze** verhalten sich den Kalisalzen ähnlich. Aus der wässerigen Auflösung des tellurichtsauren Natrons kann man das Salz in Krystallen erhalten, wenn man sie mit Alkohol versetzt. Das **vierfach-tellurichtsaure Natron** kann man beim langsamen Erkalten einer heifsen Auflösung in erkennbaren Krystallen, $\dot{Na}\,\ddot{Te}^4 + 5\dot{H}$, erhalten.

Tellursäure. $\dddot{Te}$. Darstellung.

1073. **Tellursäure.** Man erhält sie am leichtesten, wenn man gleiche Theile tellurichte Säure und kohlensaures Natron zusammenschmilzt, zu der wässerigen Auflösung noch einen Antheil Natronhydrat hinzusetzt und durch die Flüssigkeit bis zur vollständigen Sättigung Chlor hindurchleitet. Man übersättigt sie darauf mit Ammoniak, und fällt sie mit einer Chlorbariumlösung. Den Niederschlag, welcher tellursaure Baryterde ist, filtrirt man, und wäscht ihn aus. Die Waschwasser kann man abdampfen, um daraus noch etwas tellursauren Baryt zu gnwinnen, der im Wasser nicht ganz unlöslich ist. 4 Th. des getrockneten Barytsalzes versetzt man mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, welche man mit Wasser verdünnt hat. Die vom schwefelsauren Baryt durch Filtration getrennte Auflösung dampft man im Wasserbade ein. Aus der concentrirten Auflösung krystallisirt die Säure, wenn man sie an der Luft verdunsten läfst, in grofsen und bestimmbaren Krystallen.

Eigenschaften der wasserhaltigen,

Sie schmeckt metallisch, wie salpetersaures Silberoxyd, nicht sauer. Sie röthet das Lackmuspapier. Zu ihrer Auflösung bedarf sie nur wenig Wasser; sie löst sich aber nur langsam darin auf. In wässerigem Alkohol ist sie löslich, in wasserfreiem unlöslich. Die Krystalle geben ihr Wasser bei 100° noch nicht ab; stärker erhitzt, geben sie zuerst $\frac{2}{3}$ desselben ab; sie werden alsdann vom Wasser nur langsam, selbst beim Kochen, aber doch vollständig wieder aufgelöst. Noch stärker erhitzt, geben sie ihren ganzen Wassergehalt ab. Die wasserfreie Tellursäure, welche man alsdann erhält, ist die zweite

der wasserfreien.

Modification. Sie ist unlöslich in kaltem und kochendem Wasser, in kochender Salpetersäure und in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, wenn diese nicht zu concentrirt ist; mit einem Antheil des Kali's verbindet sie sich jedoch. Bei einer Temperatur, wobei die tellurichte Säure noch nicht schmilzt, entwickelt sie Sauerstoffgas, und tellurichte Säure bleibt zurück. Von kalter Chlorwasserstoffsäure wird sie nicht aufgelöst. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, entwickelt sich Chlor.

Tellursaure Salze.

1074. Die Verbindung der in Wasser löslichen Säure mit Basen erhält man, wenn man sie damit sättigt; die der unlöslichen durch Erhitzen der tellurichten Säure mit salpetersauren Salzen, oder durch gelindes Erhitzen der Salze der in Wasser löslichen Säure.

Tellursäure hat nur schwache Verwandtschaft zu den Basen. Essigsäure zerlegt die löslichen tellursauren Salze; sie sind farblos. Sie verbindet sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Basen. Es giebt vierfach-, zweifach-, einfach-, zweidrittel- und eindrittel tellursaure Salze. Die alkalischen sind in Wasser löslich, und fast alle geben beim Verdampfen gummiartige Massen, welche sich nur langsam in Wasser auflösen. Die Salze der alkalischen Erden sind schwerlöslich in Wasser, die der andern Erden und Metalloxyde unlöslich. Mit Salzsäure gekocht, entwickeln sie Chlor, und aus der Auflösung reducirt schweflichte Säure Tellur.

Tellursäure und Kali.

Einfach-,

1075. Das neutrale tellursaure Kali erhält man, wenn man die Auflösung der Tellursäure mit Kali sättigt. Es sondert sich ein weifses Coagulum aus; löst man dieses mit Unterstützung von Wärme in ziemlich concentrirter Kalilösung auf, so scheidet sich beim Erkalten der Auflösung das Salz in prismatischen Krystallen, $\dot{K}\ddot{Te}+5\dot{\bar{H}}$, aus.

zweifach-,

Zweifach-tellursaures Kali bildet sich, wenn man 1 Atomgewicht Kali und 2 Atomgewichte Tellursäure in etwas kochendem Wasser auflöst; beim Erkal-

ten scheidet es sich aus. Getrocknet hat es ein erdiges Ansehen.

Vierfach-tellursaures Kali erhält man, wenn man das zweifach-tellursaure Kali mit Salpetersäure versetzt, oder wenn man tellurichte Säure mit Salpeter schmilzt, wobei man die Rothglühhitze nicht überschreiten darf, die geschmolzene Masse in Wasser löst und mit Salpetersäure versetzt. Es ist sehr wenig in Wasser löslich. Erhitzt man tellurichtsaures Kali in einem Strom von Chlorgas, so wird das Chlor absorbirt. Mit Wasser ausgezogen, hinterläfst die zurückbleibende citronengelbe Masse vierfach-tellursaures Kali, worin die Säure in der Modification, wie man sie durch Erhitzen des Hydrats erhält, enthalten ist. Dieses Salz ist unlöslich in kalten und nicht zu concentrirten Säuren und in kaustischen Alkalien. Durch eine lange Digestion mit Salpetersäure bei der Kochhitze, oder durch schmelzendes Kalihydrat wird es aufgelöst; dann wird aber die Tellursäure wieder in die gewöhnliche Modification umgeändert.

Vierfach-tellursaures Kali.

1076. Das Natron, Ammoniak und die Baryterde verbinden sich gleichfalls in drei Verhältnissen mit der Tellursäure; die Natronsalze verhalten sich ähnlich, wie die des Kali's. Erhitzt man das neutrale Salz, bis es sein Wasser verloren hat, so ist es in kaltem und kochenden Wasser unlöslich, obgleich es vorher von kochendem Wasser leicht aufgelöst wurde.

Tellursaures Natron.

1077. Tellurchlorür erhält man, wenn man gleiche Gewichtsmengen Tellurchlorid und metallisches Tellur, innig gemengt, der Destillation unterwirft. Das gelblich-rothe Gas verdichtet sich zu einer schwarzen, leicht schmelzbaren, unkrystallisirten Masse in den kälteren Theilen des Apparats. Es ist flüchtiger als das Chlorid. An der Luft zieht es Wasser an. Zugesetztes Wasser scheidet tellurichte Säure und Tellurmetall

Tellurchlorür.

aus, indem Chlorwasserstoffsäure sich auflöst. Setzt man Chlorwasserstoffsäure im Ueberschufs hinzu, um die tellurichte Säure aufzulösen, so bleibt die Hälfte des Tellurs der Verbindung im metallischen Zustande zurück. Es entspricht demnach einer Oxydationsstufe, welche halb so viel Sauerstoff enthält, als die tellurichte Säure. Mit Tellur und Tellurchlorid läfst es sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; vom Tellur ist es sogar sehr schwer durch Destillation zu trennen.

Tellurchlorid, $Te\,Gl^2$.

1078. Tellurchlorid bildet sich, wenn man Tellur in einem Strom von Chlorgas gelinde erhitzt. Wenn kein Chlor mehr absorbirt wird, und die Masse schon eine Zeit lang durchsichtig gewesen ist, so läfst man sie erkalten; sie wird dabei citronengelb, und in dem Augenblick, wo sie krystallisirt, weifs. Sie schmilzt leicht, kocht bei einer hohen Temperatur, und sieht alsdann dunkelroth aus. Gasförmig ist sie dunkelgelb. Das Gas condensirt sich zu einem nicht krystallinischen Mehle. An der Luft zerfliefst sie schneller als Chlorcalcium. Mit vielem Wasser vermischt, zersetzt sie sich vollständig in Chlorwasserstoffsäure und tellurichte Säure. Tellurichte Säure in überschüssiger Salzsäure aufgelöst, bildet Tellurchlorid. Setzt man zu dieser Auflösung Chlorkalium oder Salmiak, so erhält man beim freiwilligen Abdampfen der Auflösung schöne citronengelbe Krystalle. Aus der Chlorkaliumauflösung krystallisirt zuerst etwas Chlorkalium heraus. Die Salmiakverbindung krystallisirt leichter als die Chlorkaliumverbindung.

Es verbindet sich mit Chlorkalium und Salmiak.

Tellurbromür.

1079. Das Tellurbromür wird auf ähnliche Weise dargestellt und verhält sich wie das Tellurchlorür.

Tellurbromid.

Tellurbromid erhält man am leichtesten, wenn man fein gepulvertes Tellur allmählig in Brom, welches man künstlich erkaltet, hineinschüttet; das überschüssige Brom kann man im Wasserbade abdestilliren. Es schmilzt leicht. Das flüssige Tellurbromid ist dunkelroth, durchsichtig, und krystallisirt beim Erkalten. Das Gas des-

selben ist dunkelgelb. Es zerfliefst an der Luft sehr leicht; in wenig Wasser wird es unzersetzt aufgelöst, von vielem Wasser vollkommen zersetzt. Die Auflösung wird farblos. So lange in der Auflösung noch Tellurbromid enthalten ist, sieht sie gelblich aus. Aus der concentrirten Auflösung kann man es unter der Glocke der Luftpumpe in schönen rothen Krystallen erhalten, welche an der Luft schnell zerfliefsen. Kaliumtellurbromid erhält man beim freiwilligen Verdunsten einer Auflösung von Bromkalium und Tellurbromid in schönen Krystallen.

Kalium-tellurbromid.

1080. Jod und Tellur lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Destillirt man eine solche zusammengeschmolzene Masse, welche überschüssiges Jod enthält, so bleibt Tellurjodür zurück. Es ist schwarz, schmelzbar, und vorsichtig erhitzt, sublimirt es sich; rasch und stark erhitzt, zerlegt es sich, indem Jod frei wird. Vom Wasser wird es nicht verändert.

Tellurjodür.

1081. Tellurjodid erhält man am leichtesten, wenn man tellurichte Säure mit Jodwasserstoffsäure übergiefst. Es ist unlöslich in Wasser, in Jodwasserstoffsäure aber löslich. Die concentrirte Auflösung desselben kann man im luftleeren Raume, wenn man sie vermittelst Schwefelsäure und gelöschten Kalks abdampft, krystallisirt erhalten. Sättigt man die concentrirte Auflösung mit Kali oder Ammoniak, so erhält man die Doppelverbindungen beim Verdampfen der Auflösungen in schönen Krystallen.

Tellurjodid.

1082. Tellurfluorid. Löst man tellurichte Säure in Fluorwasserstoffsäure auf, läfst die eingedampfte Auflösung krystallisiren und sublimirt die Verbindung in einem Platintiegel, in welchen man einen gröfsern, mit Eis gefüllt, hineinstellt, so setzt sich an diesen das Tellurfluorid sublimirt an. An der Luft zerfliefst es rasch.

Tellurfluorid.

1083. Schwefel und Tellur kann man in jedem Verhältnifs zusammenschmelzen.

Schwefel und Tellur.

TeS^2. **Zweifach-Schwefeltellur** erhält man, wenn man tellurichte Säure mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt. Der Niederschlag sieht zuerst braun und dann schwarz aus; erhitzt, schmilzt er nicht vollständig; stärker erhitzt, zersetzt er sich, indem Schwefel entweicht. In Schwefelwasserstoff-Ammoniak und in den löslichen Schwefelmetallen löst er sich auf; krystallisirte Verbindungen desselben kennt man nicht.

TeS^3. Leitet man in Auflösungen von Tellursäure Schwefelwasserstoffgas, so scheidet sich, erst wenn man die Auflösung in einer verschlossenen Flasche einige Zeit stehen läfst, **Dreifach-Schwefeltellur** metallisch-glänzend aus.

Tellurwasserstoff, HTe. 1084. **Tellurwasserstoff.** Uebergiefst man Tellurkalium oder Tellureisen mit Wasser und setzt allmählig Chlorwasserstoffsäure hinzu, so entwickelt sich Tellurwasserstoff, HTe, als ein farbloses Gas, welches ganz so wie Schwefelwasserstoffgas riecht. Es röthet das Lackmuspapier und wird vom Wasser aufgelöst; die Auflösung ist farblos und klar. Beim Zutritt der Luft oxydirt sich der Wasserstoff, und ein brauner Körper scheidet sich aus, welcher metallisches Tellur und keine niedrigere Wasserstoffverbindung ist. Gegen Basen verhält es sich ganz so, wie Schwefelwasserstoff, so dafs diese sich damit in Tellurmetalle und Wasser zersetzen und dieselben unlöslichen Niederschläge geben, wie beim Schwefelwasserstoff, dem es auch in der Zusammensetzung gleicht, da es 1 Atom Tellur auf 1 Doppelatom Wasserstoff enthält.

Tellurmetalle. 1085. **Kalium** und **Tellur** verbinden sich unter Feuererscheinung. Eine Verbindung von gleichen Atomen löst sich vollständig in Wasser auf; die Auflösung ist purpurroth. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich das Kalium rasch und Tellur scheidet sich metallisch aus.

Telluraluminium und **Tellurberyllium** erhält man durch Zusammenschmelzen beider Metalle; eben so **Tellurzink**, **Tellurzinn** und **Tellureisen**, wenn man tellurichtsaures Eisenoxyd mit Wasserstoff reducirt.

41. Antimon.

1086. Das Antimon kommt zuweilen im Handel rein vor, wenn es aus reinem Schwefelantimon dargestellt worden ist. Rein kann man es aufserdem erhalten, wenn man weinsaures Antimonoxyd-Kali in einem Tiegel so lange erhitzt, bis sich kein Gas mehr entwickelt, und dann die kohlehaltige Masse mit Salpeter in kleinen Mengen versetzt, bis die Kohle verbrannt ist und die Masse schmilzt; entwickelt das Antimon, in Berührung mit Wasser, Wasserstoffgas, so enthält es noch Kalium. Man zerreibt es in diesem Falle, übergiefst das Pulver mit Wasser, welches das Kalium oxydirt, und schmilzt das zurückbleibende Antimon, wozu man noch etwas Salpeter hinzusetzt, zusammen.

Darstellung von reinem Antimon.

1087. Das Antimon ist silberweifs, stark glänzend, hat ein spec. Gewicht von 6,8, schmilzt bei 425°; bei der Rothglühhitze verdampft es, und bei der Weifsglühhitze kocht es. Läfst man das flüssige Antimon langsam erkalten, so besteht es aus einer Zusammenhäufung von gröfseren krystallinischen Massen, welche eine ausgezeichnete Spaltbarkeit besitzen. Giefst man auf ähnliche Weise, wie beim Schwefel, wenn das Metall bis zu einem bestimmten Punkt erstarrt ist, das noch Flüssige aus, so erhält man es in bestimmbaren Krystallen, welche Rhomboëder sind. Das Antimon ist also mit dem Arsenik und Tellur isomorph.

Physikalische,

An der Luft verändert es sich bei der gewöhnlichen Temperatur nicht; erhitzt, brennt es mit weifser Flamme. Mit Salzsäure gekocht, entwickelt es Wasserstoffgas, indem sich Antimonchlorür bildet, mit Schwefelsäure erhitzt, schweflichte Säure, und mit verdünnter Salpetersäure Stickstoffoxyd, indem es zu Antimonoxyd oxydirt wird. Es verbindet sich in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff zu Antimonoxyd, und Antimonsäure. Beiden entsprechen Chlor- und Schwefelverbindungen. Das

chemische Eigenschaften desselben.

Atomgewicht des Antimons wurde durch die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Antimon erleidet, wenn es zu antimonsaurem Antimonoxyd oxydirt wird; es beträgt 806,452. Da in den Doppelsalzen, welche das Antimonoxyd bildet, der Sauerstoff der einen Basis zu dem des Antimonoxyds sich wie 1:3 verhält, und in den antimonsauren Salzen der Sauerstoff der Basis zum Sauerstoff der Säure wie 1:5, und der Sauerstoff des Oxyds zum Sauerstoff der Säure wie 3:5; so enthält das Antimonoxyd 3, und die Antimonsäure 5 Atome Sauerstoff.

Antimonoxyd, $\dddot{Sb}$.

1088. Antimonoxyd. Kocht man metallisches Antimon mit verdünnter Salpetersäure, so bildet sich basisch salpetersaures Antimonoxyd, welches zuweilen krystallinisch ist; in Wasser ist es unlöslich. Wendet man gröbere Stücke von Antimon an, so legt es sich um diese herum und verhindert die weitere Einwirkung der Salpetersäure; man muſs daher das Antimon sehr fein pulvern. Durch Digeriren mit Wasser und Auswaschen mit heiſsem Wasser entzieht man dem Antimonoxyd alle Salpetersäure, was noch schneller Statt findet, wenn man eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Natron anwendet. Am reinsten erhält man es, wenn man eine Brechweinsteinlösung mit Ammoniak im Ueberschuſs versetzt, und am wohlfeilsten und zugleich sehr rein, besonders für pharmaceutische Zwecke, wenn man den Niederschlag, der durch Hineingieſsen einer Antimonchloridlösung in Wasser entsteht, auswäscht und mit so viel kohlensaurem Natron digerirt, daſs die überstehende Flüssigkeit alkalisch reagirt, und dann das Oxyd auswäscht. Es ist grauweiſs und wasserfrei; erhitzt, wird es gelb; bei der Rothglühhitze schmilzt es; beim Erkalten erstarrt es zu einer perlgrauen krystallinischen Masse; beim Abschluſs der Luft stark erhitzt, verflüchtigt es sich. Erhitzt man metallisches Antimon vor dem Löthrohr auf der Kohle bis zum vollen Verbrennen und läſst darauf das Antimon ruhig fortbrennen, so umgiebt sich die Kugel mit einem Zelt von Antimonoxydkrystal-

Stibium oxydatum.

len; erhitzt man gröfsere Mengen Antimon auf der Kohle oder unter der Muffel, so erhält man, wenn man es langsam erkalten läfst, bestimmbare Krystalle von Antimonoxyd, und zwar octaëdrische und prismatische. Insbesondere schön bilden sich diese Krystalle bei dem Ausschmelzen des Schwefelantimons aus den Erzen. Setzt man zu kochendem kohlensauren Natron Antimonchlorür in kleinen Mengen, so löst sich das Oxyd, so wie es ausgeschieden wird, darin auf; scheidet sich aber gleich wieder aus, und zwar in Krystallen von zwei verschiedenen Formen, in Octaëdern und in Prismen, indem nur wenig davon aufgelöst bleibt. Versetzt man eine Auflösung von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit kaustischen oder kohlensauren Alkalien (Natron und Kali darf man jedoch nicht im Ueberschufs anwenden), so scheidet sich nach einiger Zeit das Antimonoxyd wasserfrei und in kleinen Körnern aus, die Octaëder zu sein scheinen. Wenn man Antimonchlorür oder schwefelsaures Antimonoxyd zu einer Auflösung von kohlensaurem Natron hinzusetzt, so erhält man sogleich einen flockigen Niederschlag, der schon nach einiger Zeit in der Flüssigkeit oder beim Auswaschen in das krystallisirte Oxyd sich umändert. Das Antimonoxyd, welches in der Natur vorkommt, *Weifsspiefsglanzerz*, krystallisirt in der prismatischen Form; es hat ein spec. Gewicht von 5,6. Leitet man Wasserdämpfe über erhitztes Schwefelantimon, so bilden sich schweflichte Säure und Antimonoxyd. Im Grofsen hat man versucht, auf diese Weise das Antimonoxyd darzustellen, um es als Anstrichfarbe statt des Bleiweifses zu benutzen, indem man das Schwefelantimon in einem geschlossenen Ofen glühte, der vorn mit einer Platte, auf die man, nachdem sie erhitzt war, ein wenig Wasser tröpfeln liefs, und hinten mit Verdichtungskammern versehen war. Das Oxyd kann man auch erhalten, wenn man Schwefelantimon beim Zutritt der Luft so lange erhitzt, bis es sich vollständig in antimonsaures Antimonoxyd umgeändert hat, und dann mit $\frac{1}{8}$ seines

in Krystallen.

Antimonblüthe.

Gewichts Schwefelantimon bis zum Schmelzen erhitzt, wobei das antimonsaure Antimonoxyd $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffgehalts an das Schwefelantimon abgiebt, wodurch schweflichte Säure und Antimonoxyd gebildet werden, $9\dddot{\bar{Sb}}\,\ddot{\bar{Sb}}$ und $2\bar{Sb}S^3 = 20\dddot{\bar{Sb}}$ und $6\ddot{S}$.

Antimonsäure, $\ddot{\bar{Sb}}$.

1089. Antimonsäure. Löst man Antimon in Königswasser auf, und versetzt die abgedampfte Masse noch mit Salpetersäure, womit man sie wiederum eindampft, so erhält man, wenn man die Temperatur bis nahe zur Rothglühhitze steigert, die Antimonsäure als blafsgelbes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, von kaustischen Alkalien durch Kochen aufgelöst wird und die Kohlensäure aus den kohlensauren Alkalien, nur wenn sie damit erhitzt wird, austreibt. Fällt man die Auflösung von antimonsaurem Kali mit einer Säure, so fällt das Hydrat der Antimonsäure als weifses Pulver, $\dot{H}\ddot{\bar{Sb}}$, nieder, welches das Lackmuspapier röthet, erhitzt einen Theil seines Wassers abgiebt und citronengelb wird; stärker erhitzt, alles Wasser, zugleich aber auch Sauerstoff abgiebt und sich in antimonsaures Antimonoxyd umändert. Das Hydrat ist in Alkalien und in concentrirter Salzsäure löslich.

Antimonsaures Antimonoxyd.

1090. Antimonsaures Antimonoxyd bildet sich, wenn man Antimon oder Schwefelantimon so lange beim Zutritt der Luft erhitzt, als es noch Sauerstoff aufnimmt, oder wenn man Antimon mit Salpetersäure oxydirt, damit zur Trockne abdampft und glüht, oder wenn man Antimonsäure glüht. Es ist weifs, unschmelzbar und nicht flüchtig; erhitzt, wird es gelb. Vor dem Löthrohr reducirt sich das antimonsaure Antimonoxyd schwerer als das Antimonoxyd, so dafs, wenn die Reduction erfolgt, das Antimon sich auch verflüchtigt, während man bei der Reduction des Antimonoxyds eine Kugel von metallischem Antimon erhält.

Dafs diese Verbindung keine besondere Oxydationsstufe ist, und dafs es keine Salze dieser Oxydations-

stufe giebt, kann man am besten beweisen, wenn man sie mit kohlensaurem Kali schmilzt. Zieht man die erhitzte Masse mit Wasser aus und löst den Rückstand in Weinstein auf, so erhält man Krystalle von Brechweinstein, und versetzt man die Flüssigkeit, welche man erhalten hat, mit Natron, so scheidet sich antimonsaures Natron in Krystallen aus. In der Flüssigkeit bleiben noch etwas Antimonoxyd und Antimonsäure zurück.

Salze des Antimonoxyds.

1091. Das Antimonoxyd ist eine schwache Basis. Die Salze desselben sind ungefärbt, wenn die Säure nicht gefärbt ist; durch Schwefelwasserstoffgas geben sie einen rothbraunen Niederschlag; durch Zink und Eisen werden sie metallisch gefällt. Nur einige Salze bieten interessante Erscheinungen dar.

Doppelsalze des Antimonoxyds.

1092. Das essigsaure Antimonoxyd kann man durch Verdampfen der Auflösung krystallisirt erhalten; das oxalsaure Antimonoxyd-Kali und das citronensaure Antimonoxyd-Kali krystallisiren, aber nicht in gut bestimmbaren Krystallen. Von besonderem Interesse sind wegen ihrer Zusammensetzung und Krystallform die Doppelsalze mit weinsaurem und traubensaurem Kali, Natron und Ammoniak, und unter diesen ist das weinsaure Antimonoxyd-Kali als Arzneimittel sehr wichtig. Man erhält diese Verbindungen, wenn man die zweifach-weinsauren oder traubensauren alkalischen Salze fein gerieben mit Wasser und mit einem Ueberschufs von Antimonoxyd digerirt, und die filtrirte Auflösung bis zur Krystallisation eindampft, beim Erkalten derselben in gut bestimmbaren Krystallen.

Weinsaures Antimonoxyd.

1093. Weinsaures Antimonoxyd erhält man durch Auflösen des Antimonoxyds in Weinsäure. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, und schwierig in Krystallen, die an der Luft zerfliefsen, zu erhalten. Versetzt man eine Auflösung dieses Salzes mit Alkohol, so fällt ein körniger Niederschlag, $\ddot{S}b^2 T + \dot{H} (T = C^8 H^8 O^{10})$, zu Boden, welcher bei 100° sein Krystallwasser und bei

190° noch 2 Atome Wasser abgiebt. Mit Wasser in Berührung, nimmt das Salz das abgegebene Wasser wieder auf. Es ist in Wasser unlöslich.

Weinsaures Antimon-oxyd-Kali. *Stibio-Kali tartaricum. Tartarus emeticus*, Brechweinstein.

1094. Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Dieses wichtige Arzneimittel erhält man sehr leicht rein, wenn man 4 Th. Antimonoxyd, welches man aus dem Antimonchlorid (s. u. §. 1101.) dargestellt hat, mit 5 Th. Weinstein sehr fein zerreibt und mit 48 Th. Wasser eine Stunde lang kocht, dann bis auf 3 Th. eindampft, filtrirt und heifs hinstellt, worauf sich das Salz in Krystallen, welche in 14 Th. kaltem und 1,88 Th. kochendem Wasser löslich sind, aussondert. Durch weiteres Abdampfen kann man noch mehr Salz aus der rückständigen Flüssigkeit gewinnen. Nach einiger Zeit werden die Krystalle undurchsichtig, ohne Wasser zu verlieren. Enthält der Weinstein weinsaure Kalkerde, so sondert sich diese zuweilen in durchsichtigen Krystallen auf dem herauskrystallisirten Brechweinstein ab, zuweilen in feinen Nadeln, indem sie ein Haufwerk bildet. Das Doppelsalz besteht aus Weinsäure, verbunden mit Kali und Antimonoxyd, dessen Sauerstoff sich zu dem des Kali wie 3:1 verhält, $(\dot{K}+\dddot{Sb})T+\dot{\bar{H}}$, also aus der zweibasigen Weinsäure, $C^8H^8O^{10}$, 1 Atom Kali und 1 Atom Antimonoxyd. Bis 100° erhitzt, verliert es sein Krystallwasser, bis 200° aufserdem noch 2 Atome Wasser; wird es darauf in Wasser aufgelöst, so erhält man durch Krystallisiren wieder das vorige Salz.

Verhalten gegen Säuren,

Versetzt man eine Auflösung des Doppelsalzes mit Säuren, so bildet sich saures weinsaures Kali, und das Antimonoxyd scheidet sich, mit der Säure verbunden, als basisches Salz aus, mit Salpetersäure, als basisch salpetersaures Salz, mit Salzsäure, als Verbindung von Antimonchlorid mit Antimonoxyd.

gegen Alkalien.

Kali und Natron zersetzen das Salz gleichfalls, doch findet eine Fällung erst nach einiger Zeit Statt, das Fällungsmittel darf man nicht im Ueberschufs anwenden, weil sonst das Antimon-

oxyd in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Ammoniak zersetzt es sogleich.

1095. Löst man 9 Th. Brechweinstein und 4 Th. Weinsäure in kochendem Wasser auf, dampft die Auflösung bei gelinder Wärme ab und stellt sie, nachdem man sie von den Brechweinsteinkrystallen getrennt hat, an einen warmen Ort zum Krystallisiren hin, so sondert sich eine krystallinische Verbindung, $(\dot{K}^3+\ddot{S}b)\bar{T}^3+21\dot{H}$, aus, welche in warmer Luft verwittert und sehr leicht löslich in Wasser ist.

$(\dot{K}^3+\ddot{S}b)\bar{T}^3+21\dot{H}$.

1096. Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak $(\dot{N}H^3\dot{H}+\ddot{S}b)\bar{T}+\dot{H}$, erhält man, wenn man saures weinsaures Ammoniak mit Antimonoxyd im Ueberschuſs digerirt, beim Erkalten der heiſsen Auflösung in denselben Krystallen, wie das Kalidoppelsalz. Das Natrondoppelsalz krystallisirt nur schwierig; die Krystalle $(\dot{N}a+\ddot{S}b)\bar{T}+\dot{H}$, zerflieſsen an der Luft. Versetzt man Salze verschiedener Metalloxyde, z. B. von Baryterde, Silberoxyd, mit einer Auflösung des Doppelsalzes, so fällt eine Verbindung von Weinsäure mit Antimonoxyd und Baryterde, oder Silberoxyd u. s. w. nieder.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniak, Natron.

Auf nassem Wege kann man keine Verbindung des Antimonoxyds mit Basen erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlensauren Alkalien, so entweicht Kohlensäure; übergieſst man die Masse mit Wasser, so ist in der Flüssigkeit kaustisches Alkali enthalten. Löst man Antimonoxyd in einer kochenden Natronlösung auf, so sondert sich beim Erkalten ein Theil desselben in Krystallen aus, und aus der Auflösung, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt war, krystallisirt antimonsaures Natron heraus.

Verhalten des Antimonoxyds zu Basen.

1097. Antimonsaure Salze. Schmilzt man Antimonoxyd mit Salpeter, so wird es nicht höher oxydirt, setzt man aber kaustisches Kali hinzu, so findet sogleich eine höhere Oxydation Statt. Wenn man daher antimonsaure Salze bereiten will, so muſs man zum salpetersau-

Antimonsaure Salze.

ren Natron oder Kali kaustisches Natron oder Kali hinzusetzen. Zieht man eine solche geschmolzene Masse mit kaltem Wasser aus, so lösen sich zuerst der Salpeter und das Kali auf; kocht man dann den Rückstand mit Wasser aus, so löst sich antimonsaures Kali darin auf, und ein weifser Körper, welcher aus antimonsaurem Kali, $\dot{K}\dddot{S}b + \dot{\bar{H}}$, besteht, dem, wenn nicht hinreichend Kali zugesetzt war, antimonsaures Antimonoxyd beigemengt sein kann, bleibt ungelöst zurück. Dampft man die Lösung zur Syrupsdicke ein, so zeigen sich auf der Oberfläche nur kleine Krystallkörner, $\dot{K}\dddot{S}b + 5\dot{\bar{H}}$; erkaltet, erstarrt sie zu einer gummiähnlichen Masse. Löst man den weifsen Körper in einer heifsen Kalilösung auf, so sondert er sich beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder daraus aus. Schmilzt man ihn mit 3 Th. Kalihydrat, so erhält man eine vollkommen im Wasser lösliche Masse, welche beim langsamen Verdampfen deliquescirende Krystalle giebt, die auf 2 Atome Kali 1 Atom Antimonsäure enthalten. Kocht man dieses Salz eine Zeit lang mit Wasser, so scheidet sich beim Verdampfen das gummiartige antimonsaure Kali aus und in der Lösung ist freies Alkali; zieht man das Salz aber mit kaltem Wasser aus, so löst sich freies Alkali und ein in Wasser wenig lösliches körniges Salz, $\dot{K}\dddot{S}b + 7\dot{\bar{H}}$, bleibt zurück. Leitet man durch die Lösung des gummiartigen Salzes Kohlensäure, so scheidet sich das körnige gleichfalls ab.

Antimonsaures Kali.

Antimonsaures Natron.

1098. Versetzt man ein Natronsalz mit antimonsaurem Kali, so scheidet sich bei einer gewissen Verdünnung antimonsaures Natron in bestimmbaren Krystallen, $\dot{Na}\dddot{S}b + 7\dot{\bar{H}}$, aus, welche bei 200° noch 1 Atom Wasser zurückhalten. Dieses Natronsalz ist so unlöslich, dafs man diese Eigenschaft zur Erkennung von Natronsalzen benutzen kann. Es bildet sich bei vielen Gelegenheiten, z. B. wenn man Antimonsulphid mit kaustischem Natron behandelt, oder eine heifse Auflösung von Antimonsulphür in kohlensaurem Natron längere Zeit der Luft aussetzt, so dafs sie Sauerstoff aufnehmen kann.

Andere Antimonsaure Salze.

1099. Wird ein lösliches Kalkerde-Magnesia- oder auch Zinkoxydsalz bei der Siedhitze mit der Auflösung des neutralen antimonsauren Kali's versetzt, so scheidet sich antimonsaure Kalkerde, Magnesia oder Zinkoxyd krystallinisch aus. Dasselbe ist bei den Baryt- und Strontiansalzen der Fall, besonders wenn der Niederschlag in einem Ueberschufs des Salzes wieder aufgelöst war. Andere antimonsaure Salze erhält man als unlösliche Pulver, wenn man die Auflösungen verschiedener Metalloxyde mit dem neutralen Salze fällt.

Viele dieser Verbindungen, insbesondere das antimonsaure Kobalt-, Kupfer- und Zinkoxyd, geben, erhitzt, zuerst ihr Krystallisationswasser ab und verglimmen, wenn die Temperatur bis zum schwachen Rothglühen gesteigert worden ist; sie werden, wenn dieses erfolgt ist, weder von Säuren, noch von Alkalien zerlegt. Auf ähnliche Weise verhält sich das antimonsaure Quecksilberoxyd, welches man erhält, wenn man 1 Th. Antimon mit 6 bis 8 Th. Quecksilberoxyd erhitzt, indem das Antimon auf Kosten eines Theiles des Oxyds sich oxydirt und Quecksilber fortgeht; in diesen so wie in dem antimonsauren Kali, $\dot{K}\ddot{\bar{S}}b+\dot{\bar{H}}$, welches selbst der Einwirkung concentrirter heifser Säuren widersteht und nur durch Erhitzen in einem Strom von Chlorwasserstoff zerlegt wird, ist die Antimonsäure in einer andern Modification, als in den gewöhnlichen Salzen enthalten. Die beiden Reihen der antimonsauren Salze sind denen der Kieselsaure am ähnlichsten.

Antimonsäure und Weinstein.

Antimonsäure, mit Weinstein gekocht, löst sich darin auf, indem sich eine Verbindung von Weinsäure mit Antimonsäure und Kali bildet, die in Wasser sehr leicht löslich ist und an der Luft ohne Spuren von Krystallisation eintrocknet.

Antimonium diaphoreticum ablutum,

1100. Das weifse Spiefsglanzoxyd, *Antimonium diaphoreticum ablutum*, welches als Arzneimittel angewandt wird, ein Gemenge von antimonsaurem Kali und von antimonsaurem Antimonoxyd, wird bereitet, indem man 1 Th. Antimon und $2\frac{1}{4}$ Th. Salpeter innig mengt, portionsweise in

einen glühenden Tiegel einträgt und die Masse eine Zeit lang glüht; sie wird darauf in Wasser geschüttet, ausgewaschen und der Rückstand wird getrocknet. Indem ein Theil des salpetersauren Kali's in Kali umgeändert wird, bildet sich so viel Antimonsäure, als es zu seiner Sättigung bedarf, das übrige Antimon wird zu antimonsaurem Antimonoxyd oxydirt. Je nachdem man mehr oder weniger stark geglüht hat, also mehr oder weniger Salpeter durch die Hitze zersetzt worden ist, bilden sich gröfsere oder geringere Quantitäten Antimonsäure.

Antimonchlorid, $SbCl^3$.

1101. **Antimonchlorid.** Destillirt man Quecksilberchlorid mit gepulvertem Antimon, so geht Antimonchlorid über; wendet man statt Antimon Schwefelantimon an, so bildet sich Schwefelquecksilber, und Antimonchlorid geht gleichfalls über. Bei der gewöhnlichen Temperatur ist es fest, beim langsamen Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt es sehr leicht, bei der Kochhitze des Wassers schmilzt es, und bei 180° kocht es und bildet ein farbloses Gas, dessen specifisches Gewicht 7,3 beträgt; in 1 Maafs des Gases ist demnach $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas enthalten. Man kann es auch auf dieselbe Weise wie das Quecksilberchlorid darstellen, indem man sich zuerst schwefelsaures Antimonoxyd durch Erhitzen von Antimon mit Schwefelsäure verschafft, und die eingedampfte trockne Masse mit einer gleichen Gewichtsmenge Kochsalz mengt und der Destillation unterwirft.

Eigenschaften desselben.

Das Antimonchlorid zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und bildet zuerst eine ölartige Flüssigkeit, welche beim Zusatze von vielem Wasser sich zersetzt; Antimonchlorid bleibt in der überschüssigen Säure gelöst, und ein käsiger Niederschlag, $SbCl^3 + 3.\ddot{S}b\dot{H}^3$, scheidet sich aus, welcher nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Pulver, $SbCl^3 + 5\ddot{S}b$, zusammenfällt, was besonders durch Unterstützung von Wärme Statt findet. Es ist wasserfrei, erhitzt schmilzt es, Antimonchlorid destillirt über und Antimonoxyd bleibt zurück; durch fortgesetztes Auswaschen mit Wasser wird es so zersetzt, dafs zuletzt nur Antimonoxyd zurückbleibt. Eine Auflösung

von Antimonchlorid in Salzsäure ist officinell. Man bereitet sie, indem man 1 Th. pulverisirtes Schwefelspiefsglanz mit 4 Th roher Salzsäure übergiefst und in freier Luft so lange erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff sich mehr entwickelt. Die erkaltete Flüssigkeit filtrirt man, dampft sie bis auf $1\frac{1}{2}$ Th. ein und giefst sie zur Bereitung des Antimonoxyds (s. oben §. 1088.) in 30 Th. Wasser; zur Bereitung der officinellen Antimonchloridflüssigkeit versetzt man sie mit so viel von einer Flüssigkeit, die man durch Vermischen von 1 Th. Salzsäure und 2 Th. Wasser bereitet hat, dafs das specifische Gewicht 1,345 — 1,350 beträgt.

Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii.

Verbindungen mit Chlorkalium, mit Salmiak.

1102. Kalium-Antimonchlorid erhält man, wenn man 2 At. Chlorkalium und 1 At. Antimonchlorid in Wasser auflöst und zur Krystallisation abdampft, beim Erkalten in grofsen Krystallen, $2.KCl + SbCl^3$. Auf ähnliche Weise erhält man das Ammoniaksalz in grofsen Krystallen, $2.NH^3HCl + SbCl^3 + 2\dot{H}$, und die Natriumverbindung, wenn man Antimonchlorid zu einer Kochsalzlösung hinzusetzt und verdunsten läfst.

Antimonsuperchlorid.

1103. Antimonsuperchlorid bildet sich, wenn man Antimon in einem Strom von Chlorgas gelinde erhitzt. Die Verbindung geschieht unter Feuerentwickelung; eine farblose Flüssigkeit destillirt über, welche bei einer niedrigen Temperatur fest wird, und bei einer etwas erhöhten Temperatur überdestillirt, wobei sie sich theilweise zerlegt, indem Antimonchlorid, welches weniger flüchtig ist, zurückbleibt, und Antimonsuperchlorid mit den Chlordämpfen übergeht. Ueberhaupt ist der Antheil Chlor, welchen diese Verbindung mehr enthält, als das Chlorid, nur sehr schwach gebunden, so dafs Substanzen, die ein Auflösungsvermögen auf das Chlorid ausüben, z. B. Chlorschwefel, die Bildung des Superchlorids verhindern. Das Superchlorid zieht die Feuchtigkeit der Luft leicht an, in der Flüssigkeit bilden sich zuerst Krystalle, und wenn mehr Wasser aufgenommen wird, so erstarrt die ganze Masse, bis sie bei einer noch gröfseren Quantität Wasser in eine klare Flüssig-

keit übergeht; setzt man plötzlich Wasser zum Superchlorid, so zerlegt es sich in wasserhaltige Antimonsäure und Chlorwasserstoffsäure.

Antimonbromid.

1104. **Antimonbromid** bildet sich unter Feuererscheinung, wenn man kleine Stückchen Antimon in Brom wirft; es ist farblos, schmilzt bei 90°, kocht bei 270° und sublimirt sich in Nadeln.

Antimonjodid.

1105. **Antimonjodid** erhält man, wenn man Antimon mit Jod zusammenreibt. Beide Verbindungen verhalten sich gegen Wasser, wie das Chlorid.

Antimonfluorid.

1106. **Antimonfluorid** krystallisirt beim Abdampfen einer Auflösung des Antimonoxyds in Fluorwasserstoffsäure.

Antimonsulphür, $Sb\,S^3$.

1107. **Antimonsulphür.** Schmilzt man ein Gemenge von Antimon und Schwefel zusammen, so verbinden sich beide unter Feuererscheinung. Beim Erkalten der flüssigen Masse erhält man eine krystallinische Verbindung von dunkelgrauer Farbe und metallischem Glanz; wenn man überschüssigen Schwefel zusetzt, so entweicht dieser gasförmig. Sollte sich ein Theil des Antimons nicht mit dem Schwefel verbunden haben, so sondert er sich im Tiegel unter dem Schwefelantimon ab. Diese Verbindung kommt in der Natur vor und ist unter dem Namen *Grauspiefsglanzerz* bekannt, und im Handel unter dem Namen *Antimonium crudum*, welches die aus den Erzen durch Ausschmelzen gereinigte Verbindung, aber in der Regel mit andern Schwefelmetallen, besonders mit Schwefelblei, Schwefeleisen und Schwefelarsenik mehr oder weniger verunreinigt ist. Dieses Schwefelantimon entspricht dem Oxyde, denn in kochender Chlorwasserstoffsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf, indem sich Antimonchlorid bildet. Es schmilzt bei einer schwachen Rothglühhitze, und bei einer sehr hohen Temperaverflüchtigt es sich, wenn man ein anderes Gas darüber leitet. Leitet man Schwefelwasserstoff durch die Auflösung eines Antimonoxydsalzes, z. B. des weinsauren Antimonoxyd-Kali's, so scheidet sich ein rother, flockiger

Krystallisirtes

pulverförmi-

ges Antimonsulphür.

Niederschlag aus, welcher eine Verbindung von Schwefelantimon mit Wasser ist. Im Wasserbade kann man es trocknen, ohne dafs es sein Wasser abgiebt; dieses findet erst Statt, wenn es stark erhitzt wird, wobei die Farbe so intensiv wird, dafs es schwarz erscheint. Kocht man pulverisirtes Antimonsulphür mit einer Auflösung von Natrium-Antimonsulphid oder Natrium-Antimonsulphür, so löst sich darin ein Theil davon auf, und aus der klaren Auflösung scheidet sich beim Erkalten das Schwefelantimon mit etwas Schwefelnatrium verbunden aus; durch Digeriren mit verdünnter wässeriger Weinsäure trennt man das Schwefelnatrium, und das Antimonsulphür bleibt als eine braune, flockige Masse zurück. Das rothbraune Pulver, welches man auf nassem Wege erhält, ist mit dem Mineral und dem geschmolzenen Antimonsulphür ganz gleich zusammengesetzt, die dunklere Farbe der letzteren rührt nur von der gröfseren Dichtigkeit der Masse her; denn im fein zertheilten Zustande, z. B. wenn man damit einen Strich auf Pergament macht, haben sie dieselbe rothbraune Farbe. Das rothbraune Pulver wird, da es in sehr fein zertheiltem Zustande und nicht krystallinisch ist, viel leichter aufgelöst und zersetzt, als die krystallisirte Verbindung.

Verhalten des Antimonsulphürs zu den Auflösungen der Alkalien,

1108. Setzt man zu einer Auflösung von Natron etwas Antimonsulphür hinzu, so löst es sich vollständig auf; setzt man nach und nach gröfsere Mengen hinzu, und erhält die Flüssigkeit im Kochen, so scheidet sich Antimonoxyd krystallinisch aus, und Natrium-Antimonsulphür, welches Antimonsulphür aufgelöst enthält, bleibt gelöst zurück. Beim Erkalten der Auflösung scheidet sich der gröfste Theil des aufgelösten Antimonsulphürs, mit etwas Antimonoxyd und Natrium-Antimonsulphür gemengt, aus. Diese Beimengungen kann man durch Digeriren mit verdünnter Weinsäure wegnehmen. Wenn also auf Antimonsulphür Natron oder Kali, welches letztere sich dagegen wie Natron verhält, einwirkt, so verbindet sich das Antimon mit dem Sauerstoff des Kali's zu Antimon-

oxyd, und das Kalium mit dem Schwefel des Antimons zu Schwefelkalium, welches mit Antimonsulphür ein Schwefelsalz bildet, $\bar{Sb}S^3 + 3.\dot{K} = 3.KS + \ddot{\bar{Sb}}$. Setzt man zweifach-kohlensaures Kali zu der Auflösung des Natrium-Antimonsulphürs, so scheidet sich ein brauner Körper aus, welcher aus Antimonsulphür besteht, indem das Schwefelnatrium durch die Kohlensäure zersetzt wird; Antimonoxyd in Natron gelöst, wird gleichfalls davon gefällt.

der kohlensauren Alkalien

Digerirt man kohlensaures Natron oder Kali mit Schwefelantimon, so wird dieses aufgelöst, und beim Erkalten scheidet es sich fast vollständig wieder aus; die Flüssigkeit ist vor und nach dem Ausscheiden desselben farblos. Mit zweifach-kohlensaurem Kali versetzt, zeigt die erkaltete Flüssigkeit die braungelbe Farbe der Auflösung von Schwefelantimon; mit Salzsäure erhält man einen geringen Niederschlag, dessen hellere Farbe auf eine höhere Schwefelungsstufe als das Antimonsulphür deutet, und Schwefelwasserstoff wird dabei nicht entwickelt, im Gegentheil wird durch Schwefelwasserstoff aus der Auflösung etwas Schwefelantimon gefällt. Der braune Niederschlag (Kermes) enthält eine geringe Menge Schwefelnatrium oder Schwefelkalium, und an Kohlensäure entweicht während des Kochens keine bemerkbare Menge. Aus diesen Thatsachen läfst sich schliefsen, dafs ein Theil des kohlensauren Natrons oder Kali's, und zwar nur ein geringer Theil, da nicht viel Schwefelantimon davon aufgenommen wird, beim Kochen mit Schwefelantimon sich in zweifach-kohlensaures Salz zersetzt, indem sich Natrium- oder Kalium-Antimonsulphür und Antimonoxyd bilden. Beim Erkalten werden diese Verbindungen wieder zersetzt, indem einfach-kohlensaure Salze und Antimonsulphür wieder gebildet werden. Da aber mit dem Antimonsulphür nur ein geringer Antheil Schwefelnatrium oder Schwefelkalium niederfällt, so bleibt ein entsprechender Antheil Antimonoxyd in der Auflösung, welcher beim Zutritt der Luft sich höher oxydirt; mehr, als dieses Antimonoxyd beträgt, kann nach dem Erkalten we-

Kermes minerale.

der niederfallen, noch in der Auflösung enthalten sein, weil sonst dafür eine entsprechende Menge Schwefelwasserstoff durch den Zusatz von Salzsäure frei werden müfste. Enthält das angewandte Schwefelantimon Antimonoxyd, welches häufig der Fall ist, so enthält der Niederschlag mehr oder weniger Antimonoxyd.

Setzt man die Auflösung von Kaliumantimonsulphür und Antimonoxyd der Luft aus, so oxydirt sich zuerst ein Theil des Kaliums, bis sich Kaliumantimonsulphid gebildet hat, und dann das Antimonoxyd zu antimonsaurem Antimonoxyd.

zu den Schwefelmetallen,

1109. Das Schwefelantimon verhält sich gegen andere Schwefelmetalle auf nassem Wege als eine sehr schwache Säure. Von einer wässerigen Auflösung von Schwefelkalium, Schwefelnatrium u. s. w. wird es aufgelöst. Krystallisirbare Verbindungen hat man aus diesen Auflösungen noch nicht erhalten; durch Zusammenschmelzen kann man dagegen Schwefelantimon leicht mit andern Schwefelmetallen verbinden. Viele dieser Verbindungen erhält man krystallinisch; insbesondere kommen in der Natur Verbindungen des Antimonsulphürs in schönen Krystallen vor. Schmilzt man es mit Schwefelnatrium oder Schwefelkalium zusammen, so erhält man eine krystallinische schwarzbraune Masse. Nimmt man auf 2 Th. Schwefelantimon mehr als 1 Th. vom andern Schwefelmetall, so erhält man eine in Wasser lösliche Verbindung; nimmt man weniger, so ist sie in Wasser unlöslich. Kocht man eine Auflösung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon, so sondert sich beim Erkalten eine Verbindung von vielem Schwefelantimon mit Schwefelkalium aus, welche von Wasser nicht aufgelöst, aber durch langes Auswaschen zersetzt wird.

beim Zusammenschmelzen mit Natron und Kali.

1110. Schmilzt man Schwefelantimon mit kohlensaurem Natron oder Kali, so wird, wie dieses mit Natron und Kali auch der Fall ist, stets das Antimon und nie der Schwefel oxydirt; es bilden sich, indem Kohlensäure entweicht, Schwefelkalium und oxydirtes Antimon. Nimmt

man auf 1 Th. kohlensaures Natron 4 Th. Schwefelantimon, so erhält man eine krystallinische Masse, welche nicht vom Wasser angegriffen wird. Nimmt man 3 Th. Schwefelantimon, so erhält man eine leberbraune Masse, *Hepar Antimonii*, welche aus einer Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelnatrium, von Schwefelantimon mit Antimonoxyd und aus Antimonoxyd-Natron besteht. Nimmt man 1 Th. Schwefelantimon, so scheidet sich, wenn man die Masse, sobald sie schmilzt, aus dem Feuer nimmt, nichts ab; wenn man sie eine Zeit lang im Schmelzen erhält, so scheiden sich an Metall 3 p. C., und wenn man einen halben Theil oder weniger nimmt, 10 p. C. aus. Zieht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, so ist in der Auflösung Natrium-Antimonsulphid enthalten. Dafs die Ausscheidung des Antimons davon herrührt, dafs ein Antheil Antimonsulphür an einen andern Schwefel abgiebt, welcher dadurch in Antimonsulphid umgeändert wird, $5.SbS^3 = 3.SbS^5$ und $2.Sb$, sieht man noch deutlicher, wenn man dem Gewichte nach 6 Th. Antimonsulphür, $3\frac{2}{3}$ Th. kohlensaures Natron und $1\frac{1}{3}$ Th. Kohle zusammenschmilzt; es sondern sich ungefähr 3 Th. metallisches Antimon ab. Zieht man die geschmolzene Masse mit Wasser aus, und dampft die Auflösung zur Krystallisation ein, so erhält man Natrium-Antimonsulphid in Krystallen, in denen das übrige Antimon enthalten ist. Enthält das angewandte Schwefelantimon Blei, so ist das ausgeschiedene Antimon bleihaltig. Nicht allein die Quantität des kohlensauren Alkali's, sondern auch die Dauer des Schmelzens und die Temperatur haben einen Einflufs auf die Producte. Schmilzt man z. B. 1 Th. Schwefelantimon mit 2 Th. kohlensaurem Natron längere Zeit, so wird das Natrium Antimonsulphid wieder zersetzt, und der wässerige Auszug enthält Natrium-Antimonsulphür; was sich nicht mit Wasser ausziehen läfst, besteht beim kurzen Schmelzen aus Antimonoxyd und aus Schwefelantimon mit Antimonoxyd verbunden. Durch langes Erhitzen wird diese Verbindung zersetzt, und aufserdem

Hepar Antimonii.

wahrscheinlich durch Zersetzung des Antimonsulphids Antimonsäure gebildet. Bei einer erhöhten Temperatur verbindet sich nämlich das Alkali mit dem Antimonoxyd, indem dieses die Kohlensäure austreibt; vom Wasser wird diese Verbindung jedoch wieder zersetzt, und das Alkali wird frei. In dem wässerigen Auszug der geschmolzenen Massen bildet sich durch Oxydation an der Luft aus Antimonoxyd sehr bald Antimonsäure, und aus dem Antimonsulphür Antimonsulphid.

Bereitung von *Stibium sulphuratum rubeum*,

1111. Das braune, pulverförmige, auf nassem Wege bereitete Schwefelantimon wird unter dem Namen *Stibium sulphuratum rubeum (Kermes minerale)* und das krystallinische, fein geriebene unter dem Namen *Stibium sulphuratum nigrum (Antimonium crudum)* (s. §. 1107.) als Arzneimittel angewendet. In den Apotheken bereitet man ersteres, indem man zu einer kochenden Auflösung von 24 Th. kohlensaurem Natron in 240 Th. Wasser 1 Th. krystallinisches feingepulvertes Antimonsulphür hinzusetzt, damit zwei Stunden kochen läfst (s. §. 1108.), und die heifse Flüssigkeit durch einen Trichter mit doppelten Wänden filtrirt; dieser Trichter wird aus verzinntem Eisenblech verfertigt. Zwischen die Wände giefst man Wasser, welches man bei einer Temperatur von 100° erhält. Aus der Auflösung sondert sich beim Erkalten das aufgelöste Antimonsulphür als braunrothes Pulver aus, welches man durch Filtration trennt.

Kermes minerale.

Vitrum,

1112. Schwefelantimon läfst sich in jedem Verhältnifs mit Antimonoxyd zusammenschmelzen, und bildet damit eine glasige Masse, welche um so dunkler ist, je mehr Schwefelantimon sie enthält. Kocht man ein fein gepulvertes Antimonglas, welches Ueberschufs von Oxyd enthält, mit Weinstein und Wasser so lange, als noch etwas davon aufgelöst wird, so bildet sich Brechweinstein, und eine bestimmte Verbindung von Schwefelantimon und Antimonoxyd *(Crocus Antimonii)* bleibt ungelöst zurück. Dieselbe Verbindung kommt in rothen Na-

Crocus Antimonii.

Rothspiefsglanzerz. deln krystallisirt (*Rothspiefsglanzerz*, $\dddot{\overline{S}}b + 2.\overline{S}bS^3$) in der Natur vor.

Antimonsulphid. *Stibium sulphuratum aurantiacum.* *Sulphur auratum Antimonii*, Goldschwefel.

1113. **Antimonsulphid.** Fällt man eine Auflösung von Natrium-Antimonsulphid mit Schwefelsäure, so erhält man einen goldgelben Niederschlag, welcher, wenn man die Auflösung sehr verdünnt angewandt hat, lockerer als bei concentrirten Auflösungen ausfällt; die im Wasser lösliche Verbindung nämlich wird zerlegt, indem der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Natrium zu Natron, und dieses mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, der Wasserstoff des Wassers sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff verbinden, und das **Antimonsulphid**, welches in Wasser unlöslich ist, sich ausscheidet. Für pharmaceutische Zwecke löst man 1 Pfd. des Schwefelsalzes in 5 Pfund Wasser auf, setzt zur filtrirten Lösung 25 Pfund Wasser hinzu, und dann unter fortdauerndem Umrühren $\frac{3}{8}$ Pfund Schwefelsäure, die mit 8 Pfund Wasser verdünnt ist. Den Niederschlag filtrirt man und trocknet ihn an einem warmen Orte. In einigen Ländern erhitzt man ihn unter Umrühren, bis er braun wie Kermes aussieht, und dispensirt ihn dann unter diesem Namen.

Durch fortgesetztes Digeriren mit Schwefelkohlenstoff kann man dem goldgelben Niederschlag 2 Atome Schwefel entziehen, so dafs die Verbindung, welche dem Oxyd entspricht, zurückbleibt; es ist deswegen nicht unwahrscheinlich, dafs der Niederschlag aus einem Gemenge von Schwefel mit der ersten Schwefelungsstufe besteht. Auf jeden Fall existirt aber das Antimonsulphid in Verbindung mit Schwefelbasen.

Sulphur auratum ist ein sehr wichtiges Arzneimittel; in seinen Wirkungen verhält es sich wie Kermes, wenn dieses rein ist. Da aber Kermes nach der gewöhnlichen Bereitungsmethode Antimonoxyd und antimonsaures Alkali enthält, und dadurch brechenerregend wirkt, so hat man die Anwendung des Kermes aufgegeben, und verschreibt, wo man es vorher anzuwenden pflegte, jetzt allgemein *Sulphur auratum*.

1114. Das Antimonsulphid verbindet sich mit allen Schwefelbasen. Man erhält die in Wasser löslichen Verbindungen, indem man das Antimonsulphid in den wässerigen Auflösungen der Schwefelbasen auflöst, die unlöslichen, indem man eine Auflösung der Metallsalze zu der Natriumverbindung hinzusetzt.

Verbindungen des Antimonsulphids.

Natrium-Antimonsulphid.

Die Natriumverbindung erhält man am leichtesten, wenn man $8.\bar{Sb}S^3$, $18.\dot{Na}\ddot{C}$, 36 $\dot{Ca}$ und 16 S mit Wasser einige Stunden lang in einem eisernen Kessel kocht; das Schwefelantimon wendet man so fein gepulvert als möglich an. Es bilden sich dabei 5 Atome Natrium-Antimonsulphid, wovon jedes aus 1 Atom Antimonsulphid und 3 Atomen Schwefelnatrium besteht, und 3 Atome antimonsaures Natron; jenes löst sich in der Flüssigkeit auf, dieses bleibt gröfstentheils ungelöst zurück; die Kohlensäure des Natrons verbindet sich mit der Kalkerde. $8.\bar{Sb}S^3$, $18.\dot{Na}\ddot{C}$, 16S und $36\dot{Ca} = 3.\dot{Na}\overset{.....}{\bar{Sb}}$, $5(3.NaS + \bar{Sb}S^5)$, $18(\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Ca}\dot{\bar{H}})$. Dem Gewichte nach nimmt man auf 18 Th. Schwefelantimon 32½ Th. krystallisirtes (=12 wasserfreies) kohlensaures Natron, 13 Th. Kalkerde und 3¼ Th. Schwefel; ein kleiner Ueberschufs von Schwefel und kohlensaurem Natron ist nicht nachtheilig. Die filtrirte Auflösung dampft man zur Krystallisation ab; beim Erkalten derselben erhält man die Verbindung in grofsen, gelblich gefärbten Tetraëdern, $3NaS + \bar{Sb}S^5 + 18\dot{\bar{H}}$, mit den secundären Flächen derselben. Die Mutterlauge dampft man so oft ab, als man noch Krystalle erhält. Auch wenn das Schwefelantimon arsenikhaltig war, so ist davon in der Flüssigkeit nichts enthalten; wahrscheinlich bleibt es, mit Sauerstoff verbunden, bei der Kalkerde zurück. Die Krystalle lösen sich in 2,9 Th. kaltem Wasser auf, erhitzt schmelzen sie in ihrem Krystallisationswasser, geben dieses darauf ab und hinterlassen eine grauweifse Masse, die bei verstärkter Hitze und Ausschlufs der Luft ohne sich zu zersetzen schmilzt. An der Luft werden die Krystalle zersetzt und braun, schnel-

ler findet dieses Statt, wenn sie in Wasser gelöst sind, der braune Körper ist Antimonsulphür. Digerirt man Antimonsulphid mit Natron, so scheidet sich antimonsaures Natron aus, und Natrium-Antimonsulphid ist in der Auflösung enthalten; unterschweflichtsaures Natron bildet sich nicht dabei. Hieraus könnte man folgern, dafs das Antimonsulphid eine bestimmte Verbindung sei; allein, wenn man Antimonoxyd, Natron und Schwefel zusammen kocht, so bleibt gleichfalls antimonsaures Natron ungelöst zurück, und Natriumantimonsulphid ist in der Auflösung vorhanden.

Kalium-, Barium-Antimonsulphid.

1115. Das **Kalium-Antimonsulphid** krystallisirt in gelblichen Krystallen, $3.KS + \overline{Sb}S^5 + 9\dot{\overline{H}}$, welche an der Luft zerfliefsen und im Wasser leicht löslich sind, das **Barium-Antimonsulphid** in weifsen, nadelförmigen Krystallen, $3.BaS + \overline{Sb}S^5 + 6\dot{\overline{H}}$. Uebergiefst man Kalium-Antimonsulphid mit Kalilauge, so scheidet sich antimonsaures Kali aus, und wenn die Flüssigkeit abgedampft worden ist, so schiefsen beim Erkalten lange, nadelförmige, farblose Krystalle, $(3.KS + \overline{Sb}S^5 + 9\dot{\overline{H}}) + (\dot{K}\ddot{\overline{Sb}} + \dot{\overline{H}})$, an. Die in Wasser unlöslichen Schwefelmetalle vereinigen sich auch mit dem Antimonsulphid zu unlöslichen Verbindungen, die der Natriumverbindung analog zusammengesetzt sind, wenn zu der Auflösung derselben, die im Ueberschufs bleiben mufs, die des Metalloxydsalzes hinzugesetzt wird; Silbersalze geben z. B. einen braunschwarzen, $3.AgS + \overline{Sb}S^5$, Bleisalze einen dunkelbraunen Niederschlag, $3.PbS + \overline{Sb}S^5$; beide Niederschläge geben erhitzt Schwefel ab und es bleibt $3.AgS + \overline{Sb}S^3$ und $3.PbS + \overline{Sb}S^3$ zurück. Diese beiden Verbindungen kommen auch in der Natur vor, die erste unter dem Namen Rothgültigerz, die zweite unter dem Namen Boulangerit. Diese Antimonsulphidverbindungen werden durch die Metalloxydsalze zerlegt, indem das Metalloxyd seinen Sauerstoff an das Antimon abgiebt, welches sich damit zu Antimonsäure verbindet und das Metall sich

mit dem Schwefel vereinigt; daher dürfen sie nie mit einem Ueberschufs des Metalloxydsalzes in Berührung kommen.

Antimon-wasserstoff.

1116. Antimonwasserstoff erhält man mit vielem Wasserstoffgas gemengt, wenn man in eine Antimonoxydauflösung Zink hineinlegt und Schwefelsäure hinzusetzt. Zündet man das sich entwickelnde Wasserstoffgas an, so verbrennt es mit dem Lichte des brennenden Antimons; leitet man es durch ein enges Rohr und erhitzt dieses, so setzt sich hinter der erhitzten Stelle ein Spiegel von Antimonmetall an, indem das Antimonwasserstoffgas zersetzt wird. Es ist farblos und soll wie Arsenikwasserstoffgas riechen; bisher hat man es nur mit viel Wasserstoffgas gemengt erhalten.

Antimon-legirungen.

1117. Kalium und Natrium verbinden sich leicht mit Antimon, wenn man sie damit erhitzt. Ein inniges Gemenge von Weinstein oder saurem weinsauren Natron mit Antimon bis zur Weifsglühhitze erhitzt, giebt eine zusammengeschmolzene Verbindung. Erhitzt man bis zur Weifsglühhitze Brechweinstein mit 2 p. C. Kohle, so erhält man eine Verbindung von Kalium mit Antimon, welche, wenn man sie erkalten läfst und an die Luft bringt, sich entweder gleich entzündet, oder, wenn sie mit einem feuchten Körper oder mit ein wenig Wasser in Berührung kommt, mit Detonation zerspringt. Man kann sie in eine Flasche schütten und aufbewahren. Die Eigenschaft, mit Wasser zu zerspringen, verliert sie nach längerer Zeit noch nicht, wenn man sie einige Stunden lang im Tiegel hat erkalten lassen. Auch wenn man über erhitztes antimonsaures Kali Wasserstoffgas leitet, bildet sich Antimonkalium. Das Antimon läfst sich mit vielen andern Metallen zusammenschmelzen und verhält sich dagegen wie Arsenik und Tellur.

Vorkommen des Antimons.

1118. Für die Gewinnung des Antimons ist nur das *Grauspiefsglanzerz* (das Antimonsulphür) von Wichtigkeit; es kommt in der metallführenden Gangformation

vor, und hat eine ähnliche Entstehung und dasselbe Alter, wie der Kupferkies, Spatheisenstein und der Bleiglanz. Durch Zersetzung desselben hat sich auf den Gängen, aber nur in sehr geringer Menge, *Weifsspiefsglanzerz* (Antimonoxyd) und *Rothspiefsglanzerz* (Antimonoxydsulphür) gebildet. Mit dem Grauspiefsglanzerz kommen der *Bournonit*, eine Verbindung von Blei- und Kupferantimonsulphür, $(3.CuS+SbS^3)+2(3.PbS+SbS^3)$, der *Plagionit*, $4.PbS+3.SbS^3$, der *Jamesonit*, $3.PbS+2.SbS^3$, der *Zinkenit*, $PbS+SbS^3$, und der *Boulangerit*, $3.PbS+SbS^3$, vor, deren wesentliche Bestandtheile Schwefelblei und Antimonsulphür sind, und die durch das Verhältnifs der beiden darin enthaltenen Schwefelmetalle von einander verschieden sind. Der *Berthierit*, welcher in der Auvergne vorkommt und Eisenantimonsulphür ist, $3.FeS+2.SbS^3$, der *Nickelantimonglanz* (*Nickelspiefsglanzerz*), welcher aus Schwefelnickel und Antimonnickel besteht, und das *Federerz*, $2.PbS+SbS^3$, sind seltene Mineralien.

Die antimonhaltigen Silbererze sind schon früher erwähnt worden (s. oben §. 748.).

Das Ausschmelzen des Schwefelantimons.

1119. Da das Schwefelantimon schon bei einer sehr schwachen Rothglühhitze vollkommen flüssig wird, so kann man es durch Ausschmelzen von der Bergart leicht trennen. Durch Abschlagen und Auslesen sucht man es so viel als möglich in grofsen oder kleinen Stücken, welche entweder fast ganz rein sind, oder in denen das Erz in grofsen Parthien eingesprengt ist, zu erhalten; die andern Erze werden wie die Bleierze aufbereitet, wodurch man Setzgraupen und Schlieche erhält. Auf dem Wolfsberg bei Harzgerode schüttet man das Erz in die



Tiegel *a*, welche im Boden ein oder mehrere Löcher haben und auf kleineren Tiegeln *b* stehen, die rund herum von heifser Asche umgeben sind. Eine grofse Anzahl von Tiegeln steht in einer

Reihe, und hat zu beiden Seiten eine Mauer, die lose von Steinen aufgeführt wird, welche man auf die Kante stellt, und zwischen denen man Zwischenräume *c* für den Zug läfst. Die mit Erz gefüllten Tiegel werden mit einem Deckel zugedeckt und durch das Brennmaterial, welches man zwischen die Tiegel und die Mauer schüttet, werden sie allmählig bis zum Rothglühen erhitzt. In dem unteren Tiegel sammelt sich das Schwefelantimon an und erkaltet darin. Zum Ausschmelzen der Erze, welche weniger Antimon enthalten, des Abschlags, der Graupen u. s. w. wendet man einen Flammenofen an. Die Erze werden in Tiegel geschüttet, welche auf kleine Tiegel gestellt werden, die im Sande auf dem Heerde des Flammenofens stehen; in dem Ofen stehen 7 Reihen Töpfe, und 15 Töpfe in jeder Reihe. An andern Orten wendet man einen dem Wismuthsaigerofen (s. oben §. 568.) ähnlichen Ofen an. Da Eisen vom Schwefelantimon angegriffen wird, so mufs man die Röhren aus Thon machen. Auch in einem Flammenofen kann man das Ausschmelzen des Schwefelantimons vornehmen; die Sohle desselben vertieft sich nach der Mitte zu, von wo aus nach der Seite des Ofens ein Kanal zum Abfliefsen führt.

Darstellung des Antimonmetalles

vermittelst Eisen,

1120. Das metallische Antimon gewinnt man aus dem Schwefelantimon, entweder indem man es durch Eisen zersetzt, oder es röstet und darauf mit Kohle und einem Flufsmittel niederschmilzt. Da das Schwefelantimon durch Schwefeleisen an Schmelzbarkeit verliert, so erhält man stets mehr Antimon, wenn man durch einen Zusatz von Schwefelnatrium das Schwefeleisen leichter schmelzbar macht. Am besten nimmt man auf 100 Th. Schwefelantimon 10 Th. schwefelsaures Natron, 2 Th. Kohle, welche man damit mengt, und 42 Th. Eisen; Abfälle von Blech, Nägel u. s. w. eignen sich am besten dazu. Das Eisen erhitzt man zuerst in einem Tiegel bis zum starken Glühen, und schüttet dann das Gemenge darauf; das Antimon sammelt sich auf dem Boden des

Tiegels an und trennt sich leicht von den Schwefelmetallen. Werden diese der Luft ausgesetzt, so oxydirt sich das Schwefelnatrium, die geschmolzene Masse zerfällt, und man kann das etwa beigemengte Antimon leicht daraus absondern.

Man kann diese Zersetzung auch in einem Flammenofen ausführen, und zwar ohne vorhergehendes Ausschmelzen, mit einem reinen Erze. Das Gemenge von Eisen, schwefelsaurem Natron, Kohle und Erz bedeckt man mit einer Kohlenschicht, erhitzt es allmählig bis zum Weifsglühen, und sticht ab, nachdem man die flüssige Masse, bis sie ruhig fliefst, hat erkalten lassen.

durch Rösten und Schmelzen mit Kohle.

1121. Beim Röst- und Reductionsprocefs kann man gleichfalls reines Erz sogleich anwenden. Es wird fein gepocht und gesiebt. Das Rösten, welches man in einem Flammenofen vornimmt, erfordert, damit das Schwefelantimon nicht schmilzt, viele Vorsicht, so dafs man fortdauernd umrühren mufs und nur sehr langsam feuern darf. Backt das Erz nicht mehr zusammen, und sieht es beim Erkalten aschgrau aus, so ist das Antimon zu antimonsaurem Antimonoxyd und Antimonoxyd (Spiefsglanzasche) oxydirt worden und der Schwefel zu schweflichter Säure. Die geröstete Masse mengt man mit Kohle und rohem Weinstein oder Pottasche, und schmilzt das Gemenge in Thontiegeln, wovon mehrere in einem Ofen stehen, nieder. Das Antimon, welches man durch diese Reduction erhält, schmilzt man noch einmal, und läfst es unter einer Decke von Schlacken, welche sich beim ersten Schmelzen gebildet haben, sehr langsam erkalten, wodurch man eine ausgezeichnet krystallinische Oberfläche erhält, den sogenannten Stern.

Spiefsglanzasche.

Beimengungen des Antimons.

1122. Wenn man reines Schwefelantimon und keinen Ueberschufs von Eisen anwendet, so ist auch das Antimon rein; sonst enthält es aufser Eisen noch Kupfer, Blei und Arsenik; und kommt Bournonit mit dem Grauspiefsglanzerz vor, so erhält man ein bleihaltiges Anti-

mon. Gröfsere Mengen reines Antimon für pharmaceutische Präparate gewinnt man am wohlfeilsten, wenn man Schwefelantimon zuerst mit so viel Eisen zusammenschmilzt, dafs nur ungefähr der zehnte Theil, und dann mit so viel Eisen, dafs die Hälfte reducirt wird. Beim zweiten Schmelzen mufs man schwefelsaures Natron und Kohle zusetzen; durch ein drittes Schmelzen kann man bei einem Zusatz von mehr Eisen den Rest des Antimons gewinnen. Das Antimon vom ersten Schmelzen enthält die fremden Metalle, welche leichter reducirbar, das vom dritten die Metalle, welche schwerer reducirbar als Antimon sind; das vom zweiten Schmelzen wird fein gepulvert, mit etwas salpetersaurem und kohlensaurem Natron gemengt und damit niedergeschmolzen, wodurch das darin enthaltene Eisen vollständig abgeschieden wird. Riecht das Antimon, vor dem Löthrohr erhitzt, nach Arsenik, so wiederholt man das Schmelzen mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron, bis der Geruch nicht mehr bemerkbar ist.

Darstellung von reinem Antimon für pharmaceutische Zwecke.

1123. Eine grofse Menge Antimon wird von den Schriftgiefsern verbraucht. Sie setzen so viel Blei hinzu, dafs auf 1 Th. Antimon 4 Th. Blei kommen; nimmt man mehr Blei, so ist die Legirung nicht hart genug, und der Buchstabe nutzt sich sehr bald ab. Aufserdem setzen sie noch ein wenig Kupfer hinzu; sie können also blei- und kupferhaltiges Antimon und antimonhaltiges Blei zu dieser Legirung anwenden. Man wendet Antimon im Allgemeinen an, um Zinn und Blei eine gröfsere Härte, und dem Blei mehr Glanz zu geben. Für Knöpfe und Leuchter nimmt man auf 10 Th. Zinn 1 Th. Antimon, für Löffel auf 7 Th. Zinn 1 Th. Antimon, für Hähne u. s. w. eine Legirung von Blei und Antimon; zu dem sogenannten Pewter, welches sich durch eine silberähnliche Farbe auszeichnet und zu Theekannen u. s. w. verarbeitet wird, nimmt man gleichfalls Antimon.

Anwendung des Antimons.

Legirungen mit Zinn und Blei.

Pewter.

1124. Den Brechweinstein, wovon in der Thierheilkunde und für andere Zwecke eine grofse Menge

Darstellung des

Brechweinsteins im Grofsen. verbraucht wird, gewinnt man im Grofsen, indem Schwefelantimon, wovon man auf einmal 2 bis 3 Centner verarbeiten kann, in einem Flammenofen, wie ich ihn schon angeführt habe, geröstet wird; man erhält alsdann ein Gemenge von Antimonoxyd und antimonsaurem Antimonoxyd, manchmal mit etwas angesetztem Schwefelantimon gemengt. Man kocht die geröstete Masse zuerst mit Weinstein, um das Antimonoxyd auszuziehen, dann schmilzt man den Rückstand mit 6 p. C. Schwefelantimon, pulverisirt die geschmolzene Masse, welche fast ganz aus Antimonoxyd besteht, sehr fein, und kocht sie mit Weinstein, so lange sich noch Antimonoxyd auflöst. Aus den Flüssigkeiten gewinnt man den Brechweinstein durch Krystallisation. Diesen käuflichen Brechweinstein kann man durch Auflösung, gestörte Krystallisation beim Erkalten, und gutes Auswaschen der Krystalle, vollkommen rein erhalten. Durch Rösten erhält man das Antimonoxyd am wohlfeilsten. Zur Darstellung des Brechweinsteins kann man das Antimonoxyd gleichfalls wohlfeil bereiten, wenn man gleiche Theile fein gepulvertes Schwefelantimon, Salpeter und Schwefelsäure, welche man mit 10 Th. Wasser verdünnt, in einem Gefäfse von Steingut digeriren läfst, bis das Pulver grauweifs geworden ist; das Schwefelantimon hat sich alsdann fast vollständig oxydirt. Das basisch schwefelsaure Antimonoxyd wäscht man aus, und kocht es nachher mit Weinstein und Wasser.

42. Arsenik.

Darstellung des reinen Arseniks. 1125. Arsenik erhält man rein, wenn man das käufliche Arsenik mit Kohlenpulver mengt und der Sublimation unterwirft, wodurch die arsenichte Säure, womit es Physikalische, gewöhnlich verunreinigt ist, zerlegt wird. Es ist stahlgrau und stark metallisch glänzend; es hat ein specifisches Gewicht von 5,7 bis 5,96, und bei einer schwa-

chen Rothglühhitze geht es sogleich aus dem festen in den gasförmigen Zustand über. Das Arsenikgas ist farblos; sein spec. Gewicht beträgt 10,37. Bei der Sublimation erhält man es stets krystallisirt; die Form der Krystalle ist ein Rhomboëder. Es ist mit Tellur und Antimon isomorph. Die Krystalle, wie man sie durch Sublimation erhält, werden durch Zusammengruppirung mehrerer einzelner Krystalle gebildet, die Form derselben ist daher nicht leicht zu erkennen. Es ist spröde. Auf die Geruchsorgane wirkt es eben so stark, wie Selen; es riecht nach Knoblauch.

chemische Eigenschaften desselben.

An der Luft läuft die metallische Oberfläche sehr bald schwarz an, indem sie sich mit Suboxyd überzieht; man mufs es daher in zugeschmolzenen Gläsern aufbewahren. Befeuchtet man gepulvertes Arsenik mit Wasser, so verbindet es sich mit dem Sauerstoff der Luft zu arsenichter Säure, welche sich im Wasser auflöst. Beim Zutritt der Luft erhitzt, verbrennt es und oxydirt sich zu arsenichter Säure. Bei einer niedrigen Temperatur fährt es fort, längere Zeit zu glimmen; es ist sehr leicht entzündlich. Salpetersäure oxydirt es zu arsenichter Säure, Königswasser und concentrirte Salpetersäure zu Arseniksäure. Es verbindet sich in drei Verhältnissen mit dem Sauerstoff, zu Suboxyd, arsenichter Säure und Arseniksäure.

Oxydationsstufen.

Bei derselben Menge Metall verhalten sich die Sauerstoffmengen in den Oxydationsstufen, wie 1 zu 3 und 5. In den arseniksauren Salzen verhält sich der Sauerstoff der Säure zum Sauerstoff der Basis, wie 5 zu 1, 2 und 3. Die arseniksauren Salze sind isomorph mit den phosphorsauren Salzen. Hieraus folgt, dafs in der Arseniksäure 2 At. Metall mit 5 At. Sauerstoff, und in der arsenichten Säure mit 3 At. Sauerstoff verbunden sind.

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Arseniks beträgt 468,8, es wurde ermittelt, indem eine gewogene Quantität Arsenikchlorid in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt wurde; 100 Th. Arsenik verbinden sich also mit 32 Th. Sauerstoff zu arsenichter Säure und mit

53¼ Th. zu Arseniksäure. Die Zusammensetzung der Arseniksäure fand man, indem man bestimmte, um wie viel die arsenichte Säure an Gewicht zunimmt, wenn sie zu Arseniksäure oxydirt wird.

Das Suboxyd.

1126. Das **Suboxyd** erhält man, wenn man fein gepulvertes metallisches Arsenik unter eine feuchte Glocke stellt und es von Zeit zu Zeit von Neuem zerreibt; es ändert sich dadurch nach und nach in ein schwarzes Pulver um, welches, erhitzt, sich in Arsenik und arsenichte Säure zerlegt, und mit Säure übergossen Arsenik zurückläfst, indem arsenichte Säure sich auflöst.

Die arsenichte Säure, $\dot{\ddot{A}}s$.

1127. Die **arsenichte Säure** erhält man sehr rein im Handel. Sie ist, frisch bereitet, vollkommen durchsichtig und glasartig; läfst man sie aber längere Zeit liegen, so wird sie undurchsichtig und porcellanartig, ohne ihre Zusammensetzung zu verändern, aus demselben Grunde unstreitig, weswegen der frisch bereitete Schwefel nach einigen Tagen undurchsichtig wird, indem er nämlich eine andere Form annimmt. Das Undurchsichtigwerden findet sehr langsam von Aufsen nach Innen Statt. Die glasige hat ein spec. Gewicht von 3,7385, die porcellanartige von 3,699. In destillirtem Wasser aufbewahrt, bleibt die glasartige Säure unverändert. Erhitzt man arsenichte Säure in einem verschlossenen Gefäfse, so dafs sie unter einem stärkeren Druck, als dem der Atmosphäre, sich verflüchtigt, so schmilzt sie. In offenen Gefäfsen wird sie, ehe sie sich verflüchtigt, weich; stärker erhitzt, sublimirt sie sich, jedoch ohne vollkommen zu schmelzen. Wenn man gröfsere Mengen der Sublimation unterwirft, so wird die sublimirte Masse dabei so stark erhitzt, dafs sie weich und beim Erkalten glasartig wird. Das Gas der arsenichten Säure ist farb- und geruchlos; das spec. Gewicht desselben beträgt 13, so dafs also in 1 Maafs gasförmiger arsenichter Säure 1 Maafs Arsenikgas und 3 Maafs Sauerstoffgas enthalten sind.

Sublimirt man die arsenichte Säure in geringer Quan-

tität, so daſs kein Weichwerden des Sublimats Statt findet, so erhält man sie in regulären, farblosen und durchsichtigen Octaëdern. Bei der Röstung arsenikhaltiger Erze erhält man sie zuweilen in dünnen, perlmutterglänzenden, biegsamen Prismen, deren Form durchaus von der des Octaëders verschieden ist, die aber, sublimirt, Octaëder geben. Die arsenichte Säure löst sich nur langsam in Wasser auf, und besonders müssen die prismatischen Krystalle sehr lange damit gekocht werden. Eine concentrirte Auflösung, welche man auf diese Weise bereitet hat, kann man bedeutend abdampfen, ohne daſs arsenichte Säure herauskrystallisirt; enthält sie 8 p. C., so fängt sie an zu krystallisiren. Die arsenichte Säure zeigt demnach auf eine auffallende Weise dasselbe Verhalten, was schon beim Thonerdehydrat und andern Substanzen erwähnt worden ist, daſs nämlich die Anziehung der einzelnen Theile gegen einander im festen Körper die Auflöslichkeit desselben vermindern. Sie ist in heiſsem Wasser leichter löslich, als in kaltem; aus der wässerigen Auflösung krystallisirt sie in Octaëdern. 100 Th. kochenden Wassers lösen von der glasigen Säure 9,68, von der porcellanartigen 11,47, und wenn man die Auflösungen bis auf 15° erkalten läſst, so bleiben in der ersten 1,78, und in der andern 2,9 Th. zurück; jene röthet das Lackmuspapier; diese bläut, obgleich schwach, das geröthete.

Dimorphismus,

Löslichkeit derselben.

1128. **Arseniksäure** erhält man, wenn man 8 Th. arsenichte Säure in 2 Th. concentrirter Salzsäure in der Siedhitze auflöst, und dazu allmählig 24 Th. Salpetersäure von 1,2 specifischem Gewicht hinzusetzt. Die arsenichte Säure oxydirt sich auf Kosten der Salpetersäure. Die Auflösung dampft man ein, bis sie fest wird, und steigert die Temperatur zuletzt so hoch, daſs Salzsäure und Salpetersäure vollständig ausgetrieben werden, doch ohne die Masse bis zum Rothglühen zu erhitzen, wodurch die Arseniksäure in Sauerstoff und arsenichte Säure zerlegt werden würde. Mit Wasser übergossen,

Arseniksäure, $\dddot{A}s$.

löst sie sich erst nach einigen Tagen darin auf. Wird die Auflösung bis zu einem bestimmten Punkt eingedampft und einer niedrigen Temperatur ausgesetzt, so bilden sich darin grofse Krystalle, welche sehr leicht zerfliefsen und wasserhaltige Arseniksäure sind. Entfernt man durch Erhitzen das Wasser, so erhält man wiederum die in Wasser träglösliche Säure. Die Arseniksäure selbst scheint demnach in Wasser schwer löslich zu sein, während ihr Hydrat sehr leicht löslich ist.

Arseniksäure-hydrat.

Die Salze der arsenichten und der Arseniksäure.

1129. Die arsenichte Säure und Arseniksäure verbinden sich beide mit Basen. Die arsenichte Säure ist eine sehr schwache Säure; sie verhält sich gegen viele Säuren, insbesondere gegen die Weinsäure, wie das Antimonoxyd. Die Arseniksäure ist eine starke Säure, und treibt selbst starke flüchtige Säuren bei einer erhöhten Temperatur aus ihren Verbindungen aus. Arseniksäure, so wie arsenichtsaure Salze, geben vor dem Löthrohr auf der Kohle den bekannten Knoblauchgeruch des Arseniks und im Glaskölbchen, mit Kohlenpulver und Borsäure erhitzt, metallisches Arsenik. Einige arsenichtsaure Salze geben, für sich erhitzt, Arsenik, indem ein arseniksaures Salz zurückbleibt. Die löslichen arsenichtsauren Salze geben mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, die arseniksauren einen röthlichbraunen Niederschlag. Die löslichen Verbindungen erhält man, wenn man die Basen in der Säure auflöst, die unlöslichen, wenn man die löslichen Metallsalze mit der Säure fällt. Die sauren arseniksauren Salze sind in Wasser löslich, daher bringt zweifach-arseniksaures Kali in den Auflösungen eines Salzes der Baryterde, Strontianerde, Kalkerde, des Zinkoxyds u. s. w., keinen Niederschlag hervor. Setzt man die Auflösung von einem Salze der Kalkerde, Magnesia, des Zinkoxyds, des Kupferoxyds u. a. zu einer Auflösung des krystallisirten neutralen arseniksauren Natrons, so scheidet sich ein basisches Salz, in dem der Sauerstoff der Basis sich zu dem der Säure wie 3 : 5 verhält, aus, und die Flüssigkeit reagirt sauer. Die

Arseniksäure verbindet sich in denselben Verhältnissen mit den Basen, wie die Phosphorsäure. Die arseniksauren Salze enthalten dieselbe Proportion Wasser, besitzen fast dieselbe Auflöslichkeit und sind isomorph mit denselben, so dafs jedem arseniksauren Salze ein phosphorsaures mit derselben Krystallform entspricht. Sie haben zuerst die Veranlassung zur Entdeckung des Gesetzes über den Zusammenhang der Krystallform mit den chemischen Proportionen gegeben. Die Arseniksäure bildet jedoch nur krystallisirbare Salze, welche den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen entsprechen, d. h. denen, in welchen 1 Atom Phosphorsäure mit 3 Atomen Basis verbunden ist. Erhitzt man das neutrale arseniksaure Natron, so entweicht zuerst das Krystallisationswasser und erst bei einer hohen Temperatur das Atom Wasser, welches als Basis darin enthalten ist; löst man das Salz, oder ein anderes, welches man geglüht hat, wieder in Wasser auf, so nimmt es dies Atom Wasser sogleich wieder auf, so dafs man aus einer wässerigen Auflösung keine para- und metaarseniksauren Salze darstellen kann.

Die arsenichtsauren Salze.

1130. In erkennbaren Krystallen hat man noch kein arsenichtsaures Salz erhalten. Das arsenichtsaure Kali kann man zur Trockne abdampfen, ohne dafs Krystalle sich bilden. Diese letztere Verbindung ist in der *Solutio arsenicalis* (*Solutio Fowleri*) enthalten, welche man bereitet, indem man gleiche Theile arsenichte Säure und kohlensaures Kali in so viel Wasser auflöst, dafs 1 Th. arsenichte Säure in 90 Th. der Auflösung enthalten ist.

Solutio arsenicalis (Fowleri).

Dampft man das arsenichtsaure Ammoniak ab, so entweicht Ammoniak, und arsenichte Säure krystallisirt aus der Flüssigkeit heraus. Die arsenichtsaure Kalkerde ist in Wasser unlöslich, besonders bei einem Ueberschufs von Kalkerde; in einer Flüssigkeit jedoch, worin Ammoniaksalze enthalten sind, ist sie löslich.

Arsenichte Säure und

1131. Gegen Säuren verhält sich die arsenichte Säure wie eine Basis; am ausgezeichnetsten sind die

Säuren. weinsauren und traubensauren Doppelsalze, welche denen des Antimonoxyds ähnlich sind. Man erhält sie, wenn man zu dem zweifach-weinsauren oder traubensauren Kali, Natron oder Ammoniak Wasser, und dann so viel arsenichte Säure hinzusetzt, als bei der Kochhitze sich auflöst. Zuerst krystallisirt arsenichte Säure aus der Flüssigkeit, und dann die Doppelsalze; sie bestehen aus dem neutralen alkalischen Salze, verbunden mit basisch weinsaurer oder traubensaurer arsenichter Säure, $\dot{K}\bar{U} + \dddot{As}\bar{U} + 3\dot{\bar{H}}$, $\dot{Na}\bar{U} + \dddot{As}\bar{U} + 5\dot{\bar{H}}$ u. $\bar{N}H^3\dot{\bar{H}}\bar{U} + \dddot{As}\bar{U} + \dot{\bar{H}}$. Der Sauerstoff der arsenichten Säure verhält sich zum Sauerstoff der Traubensäure und Weinsäure, welche damit verbunden ist, wie 3 : 5. Das weinsaure Ammoniak-, $(\bar{N}H^3\dot{\bar{H}} + \dddot{As})T + \dot{\bar{H}}$, und traubensaure Natrondoppelsalz krystallisiren sehr gut.

Arseniksaures Kali, 1132. Schmilzt man gleiche Theile Salpeter und arsenichte Säure zusammen, und löst die geschmolzene Masse in Wasser auf, so erhält man, wenn man die saures, Auflösung zur Krystallisation abdampft, saures arseniksaures Kali in schönen durchsichtigen Krystallen, $\dot{K}\ddot{\ddot{As}} + 2\dot{\bar{H}} = (\dot{K} + 2\dot{\bar{H}})\ddot{\ddot{As}}$. Die Auflösung dieser Krystalle röthet das Lackmuspapier; läfst man das Lackmuspapier aber trocknen, so verbindet sich beim Krystallisiren die Säure, welche sich mit dem Pigment des Lackmuspapiers verbunden hatte, mit dem Kali, und das Papier wird wiederum blau. Setzt man zum sauren arseniksauren Kali eben so viel Kali hinzu, als es enthält, so erhält man eine nicht krystallisirbare, an der Luft zerfliefsende Verbindung. Setzt man dreimal so basisches. viel hinzu, so kann man bei einer starken Concentration das basische Salz, $\dot{K}^3\ddot{\ddot{As}}$, in Nadeln krystallisirt erhalten, welche jedoch rasch zerfliefsen.

Arseniksaures Natron. neutrales, 1133. Das neutrale arseniksaure Natron scheidet sich aus einer bis zur Krystallisation abgedampften Auflösung, welche man durch Sättigen der Säure mit überschüssig zugesetztem kohlensauren Natron

bereitet hat, in gut ausgebildeten durchsichtigen Krystallen, $\dot{\mathrm{Na}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+25\dot{\mathrm{H}}$ $(2\dot{\mathrm{Na}}+\dot{\mathrm{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+24\dot{\mathrm{H}}$, aus, welche an der Luft verwittern. Läfst man die Auflösung bei 20° krystallisiren, so erhält man Krystalle, $\dot{\mathrm{Na}}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+17\dot{\mathrm{H}}=(\dot{\mathrm{Na}}^2+\dot{\mathrm{H}})+\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+16\dot{\mathrm{H}}$, welche an der Luft nicht verwittern, und einen andern Wassergehalt und eine andere Krystallform, wie das verwitternde Salz, haben. Bis 200° erhitzt, hält es noch 1 Atom Wasser zurück, welches erst bei der Rothglühhitze fortgeht.

saures,

Setzt man zur Auflösung der Krystalle des neutralen Salzes so viel Arseniksäure hinzu, bis die Auflösung ein neutrales Barytsalz nicht mehr fällt, und dampft die Flüssigkeit zur Krystallisation ab, so erhält man durchsichtige, luftbeständige, gut bestimmbare Krystalle, $\dot{\mathrm{Na}}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+4\dot{\mathrm{H}}=(\dot{\mathrm{Na}}+2\dot{\mathrm{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+2\dot{\mathrm{H}}$.

basisches.

Setzt man zu der Auflösung des neutralen Salzes Natron im Ueberschufs hinzu, und dampft die Auflösung, bis sich eine Haut bildet, ein, so erhält man das **basische** Salz in Krystallen, $\dot{\mathrm{Na}}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}+24\dot{\mathrm{H}}$, welche in ungefähr 4 Th. Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur löslich sind und an der Luft sich nicht verändern.

Das neutrale Salz reagirt alkalisch, das saure arseniksaure Natron sauer. Um eine neutrale Reaction zu erhalten, mufs man so viel Säure hinzusetzen, dafs sich der Sauerstoff der Basis zu dem der Säure wie $1:3\frac{1}{3}$ verhält. In Krystallen kann man eine solche Verbindung nicht erhalten.

Arseniksaures Ammoniak,

1134. **Arseniksaures Ammoniak.** Versetzt man Arseniksäure mit einer concentrirten Auflösung von Ammoniak, bis ein Niederschlag anfängt zu entstehen, so sondert sich, wenn man die Auflösung hinstellt, das **neutrale Salz** in gut bestimmbaren Krystallen, $(2\mathrm{NH}^3\dot{\mathrm{H}}+\dot{\mathrm{H}})\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\mathrm{As}}$, daraus aus; an der Luft geben sie Ammoniak ab, indem sie sich in das saure arseniksaure Ammoniak umändern. Das **saure arseniksaure Ammoniak**

neutrales,

saures,

erhält man gleichfalls in schönen Krystallen, $(NH^3\dot{H}+2\dot{H})\ddot{A}s$, wenn man zu dem neutralen Salze eben so viel Arseniksäure hinzusetzt, als es enthält. Versetzt man eine concentrirte Auflösung dieser Salze mit Ammoniak im Ueberschufs, so sondert sich **basisch arseniksaures Ammoniak**, welches schwerlöslicher als diese Salze ist, in Krystallen aus.

basisches.

Arseniksaures Natron-Ammoniak.

1135. Sättigt man das saure arseniksaure Natron mit Ammoniak, so erhält man, wenn man die Auflösung zur Krystallisation abdampft, ein Doppelsalz in gut bestimmbaren Krystallen, $(\dot{N}a^2+\dot{H})\ddot{A}s+(2NH^3\dot{H}+\dot{H})\ddot{A}s+16\dot{H}$.

Arseniksaure Baryterde.

1136. Neutrale **arseniksaure Baryterde** fällt als eine schuppig-krystallinische Masse, $(\dot{B}a^2+\dot{H})\ddot{A}s+2\dot{H}$, nieder, wenn man arseniksaures Natron zu einer Auflösung eines Barytsalzes hinzusetzt. Löst man diese Verbindung in überschüssiger Arseniksäure auf, so erhält man beim Verdunsten der Auflösung Krystalle, $(\dot{B}a+2\dot{H})\ddot{A}s$; wendet man die Säure im grofsen Ueberschufs an und läfst die Flüssigkeit auf der Sandkapelle verdunsten, so bleibt beim Wiederauflösen ein weifses Pulver, $\dot{B}a+2\ddot{A}s+4\dot{H}$, zurück, welches sehr wenig in Wasser löslich ist, und durch Kochen nur unbedeutend zersetzt wird.

Arseniksaure Ammoniak-Magnesia.

1137. Setzt man ein Ammoniak-Magnesiasalz zu einer Lösung von Arseniksäure, die mit Ueberschufs von Ammoniak versetzt ist, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, welcher dem phosphorsauren Magnesiasalz in Eigenschaften und Zusammensetzung ähnlich ist. Da die arsenichte Säure unter denselben Umständen ein lösliches Salz giebt, so kann man diese dadurch von der Arseniksäure trennen, wie man die phosphorichte Säure von der Phosphorsäure durch die Unlöslichkeit des phosphorsauren Doppelsalzes trennt.

Arseniksaure Kalkerde.

1138. **Arseniksaure Kalkerde** und **arseniksaures Eisenoxydul**, welche auch in der Natur vorkommen

Pharmakolith.

und unter dem Namen: *Pharmakolith*, $(\dot{C}a^2+\dot{H})+\ddot{A}s$

$+\dot{\bar{H}}$, und *Skorodit*, $\dot{Fe}^2 \ddot{As} + 2\ddot{\bar{F}}e\ddot{As} + 12\dot{\bar{H}}$, bekannt sind, erhält man, wenn man die Salze der Basen mit arseniksaurem Natron fällt.

Skorodit.

Setzt man zu salpetersaurer Kalkerde Arseniksäure und dann Ammoniak, so scheidet sich ein Doppelsalz, $(\bar{N}\bar{H}^3 \dot{\bar{H}} + \dot{C}a + \dot{\bar{H}})\ddot{As}$, krystallinisch aus. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Baryt oder Strontian mit Arseniksäure und Ammoniak, so verwandeln sich, wie beim Kalksalze, die voluminösen Niederschläge bald in krystallinische, weifse Nadeln, $(\bar{N}\bar{H}^3 \dot{\bar{H}} + \dot{B}a + \dot{\bar{H}})\ddot{As}$ und $(\bar{N}\bar{H}^3 \dot{\bar{H}} + \dot{S}r + \dot{\bar{H}})\ddot{As}$. Sie verwittern, wie das Kalksalz, an der Luft, in Wasser sind sie unlöslich.

1139. Arseniksaures Eisenoxyd erhält man durch Fällen einer Eisenchloridlösung mit arseniksaurem Natron als weifses Pulver, $(2\ddot{\bar{F}}e + 3\dot{\bar{H}}) + \ddot{As}^2 + 9\dot{\bar{H}}$, welches erhitzt sein Wasser abgiebt und dann verglimmt; es löst sich in Ammoniak auf, indem dieses sich damit zu einem löslichen Doppelsalz verbindet, welches zu einer röthlichen Masse eintrocknet. Das Ammoniak kann man verdunsten lassen, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Oxydirt man das Eisenoxydulsalz mit Salpetersäure, und setzt zu der Auflösung Ammoniak hinzu, so fällt basisch arseniksaures Eisenoxyd, welches roth aussieht, nieder, $\ddot{\bar{F}}e\ddot{As}$; vom Ammoniak wird es weder gelöst noch zersetzt. Kaustisches Kali entzieht diesem Salz einen Theil seiner Säure; 7 p. C. bleiben aber zurück, die man nur, wenn man das Salz mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerlegt, als Schwefelarsenik davon trennen kann. Arseniksaures Eisenoxyduloxyd, $\dot{Fe}^3\ddot{As} + \ddot{\bar{F}}e^3\ddot{As}^2 + 18\dot{\bar{H}}$, kommt in der Natur in Würfeln krystallisirt vor, und ist unter dem Namen *Würfelerz* bekannt. Eine andere Verbindung, $2.(\dot{C}a^3\ddot{As} + 2\dot{\bar{H}}) + 3.(\ddot{\bar{F}}e\ddot{As} + \dot{\bar{H}}) + 2.\ddot{\bar{F}}e^2\dot{\bar{H}}^3$, heifst *Arseniosiderit*.

Arseniksaures Eisenoxyd.

Würfelerz.

Arseniosiderit.

1140. Das arsenichtsaure Kupferoxyd ist schon bei den Kupfersalzen angeführt worden. Verbindungen von Arseniksäure und Kupferoxyd kommen in der Natur

Arseniksaures Kupferoxyd.

Euchroit.

vor: der *Euchroit*, $(\dot{Cu}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+6\dot{H})+\dot{Cu}\dot{H}$; die folgenden enthalten aufser Arseniksäure auch etwas Phosphorsäure:

Olivenit.

der *Olivenit*, $\dot{Cu}^4{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+\dot{H}$ oder $\dot{Cu}^3{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+\dot{Cu}\dot{H}$, welcher dieselbe Krystallform und eine analoge Zusammensetzung hat, wie der *Libethenit*, der nur Phosphorsäure enthält,

Aphanes. Kupferglimmer (Erinit)

der *Aphanes*, $\dot{Cu}^6{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+3\dot{H}$, der *Kupferglimmer* (*Erinit*), $\dot{Cu}^6{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+12\dot{H}$, nach einer andern Untersuchung $(\dot{Cu}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+18\dot{H})+5\dot{Cu}\dot{H}$; dieselbe Verbindung mit arseniksaurer

Liroconit.

Thonerde, der *Liroconit* (*Linsenerz*), $((\dot{Cu}^3{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+18\dot{H})+5\dot{Cu}\dot{H})+\ddot{A}l^2{}^{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s}_{\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{P}}}+\dot{H}$,

Kupferschaum.

der *Kupferschaum*, $\dot{Cu}^5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+10\dot{H}$,

Strahlerz.

oder $(\dot{Cu}^5\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+10\dot{H})+\dot{Ca}\ddot{C}$, und das *Strahlerz*, $\dot{Cu}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+3\dot{Cu}\dot{H}$. Auf nassem Wege nach einer nicht bekannt gemachten Methode erhält man bestimmbare Krystalle von arseniksaurem Kupferoxyd-Ammoniak, $\dot{Cu}^3\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s+3NH^3+4\dot{H}$(?).

Arseniksaures Silberoxyd.

1141. Fällt man salpetersaures Silberoxyd mit einem arseniksauren Salze, so erhält man einen röthlich braunen Niederschlag; löst man diesen in Arseniksäure auf und verdunstet die Lösung, so krystallisirt ein farbloses Salz heraus, $(\dot{Ag}+2\dot{H})\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s$, welches durch Wasser zersetzt wird.

Arseniksäure und Weinsäure.

1142. Auf ähnliche Weise, wie die Antimonsäure sich mit Weinsäure zu einem Salz verbindet, welches mit weinsaurem Kali eine Doppelverbindung eingeht, vereinigt sich die Arseniksäure zu einer entsprechenden, bald amorphen, bald krystallinischen Verbindung mit der Weinsäure und weinsaurem Kali $(\dot{K}+\overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{A}}s)\bar{T}+3\dot{H}$; man erhält sie, wenn man 1 Th. Arseniksäure in 5 Th. Wasser löst, die Auflösung mit gepulvertem Weinstein kocht und sie dann hinstellt oder besser mit Alkohol fällt. Bis

130° erhitzt, verliert die Verbindung 5 At. Wasser; sie ist leicht löslich in Wasser, zersetzt sich aber damit sehr bald, indem Weinstein sich ausscheidet.

Arsenikwasserstoff, AsH^3. Darstellung.

1143. Arsenikwasserstoff entwickelt sich rein, wenn man eine Verbindung von Zink und Arsenik mit concentrirter Salzsäure übergiefst; das Arsenikwasserstoffgas, welches sich entwickelt, wird vollständig von einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd absorbirt. Wendet man andere Legirungen an, so erhält man es mit Wasserstoff gemengt. Die Zinklegirung erhält man, indem man in einer irdenen Retorte zuerst Arsenik und darauf gekörntes Zink einträgt, und die Temperatur allmählig bis zum Schmelzen der Verbindung steigert. Arsenik, mit Kali erhitzt, zersetzt das Wasser, Wasserstoffgas entwickelt sich und arsenichtsaures Kali wird gebildet.

Eigenschaften.

Das Wasserstoffgas ist farblos und von eigenthümlichem, dem Arsenik ähnlichen Geruch; es ist im hohen Grade giftig. Bei — 40° wird es tropfbar-flüssig; bei der Glühhitze zerlegt es sich in Wasserstoffgas und Arsenik, wenn man es z. B. durch ein Glasrohr, welches man über der Spiritusflamme erhitzt, leitet. Es wird von Jod, Schwefel und Salpetersäure leicht zersetzt; 5 Maafs Wasser lösen 1 Maafs Arsenikwasserstoffgas auf. Leicht reducirbare Metalloxyde werden dadurch reducirt, indem sich Wasser und arsenichte Säure bilden; schwerer reducirbare, indem sich Wasser und Arsenikmetall bilden, und die sehr schwer reducirbaren werden dadurch nicht verändert. In Auflösungen von Quecksilberchlorid erzeugt das Arsenikwasserstoffgas einen braungelben Niederschlag, $Hg^3 As + 3.Hg Cl$. Es verbindet sich weder mit Säuren, noch mit Basen. 1 Maafs Gas giebt erhitzt $1\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas; zu seiner Verbrennung bedarf es $1\frac{1}{2}$ Maafs Sauerstoffgas. Es besteht demnach aus $1\frac{1}{2}$ Maafs Wasserstoffgas und $\frac{1}{4}$ Maafs Arsenikgas; sein spec. Gewicht beträgt 2,69. Legt man Arsenikkalium, welches man durch Erhitzen von Kalium und Arsenik in kleinen Gefäfsen erhält, in Wasser, so scheidet sich bei der Auf-

lösung des Kaliums ein brauner Körper ab, welcher im Stickstoffgase schwach geglüht werden kann, ohne zersetzt zu werden, im Sauerstoffgase sich entzündet und arsenichte Säure und Wasser giebt; er enthält weniger Wasserstoff als die gasförmige Verbindung. Die braunen Flocken, welche sich aus einer wässerigen Arsenikwasserstofflösung durch den Sauerstoff der Luft ausscheiden und die beim Auflösen von Arsenikzink in Salzsäure zurückbleiben, sind fein zertheiltes Arsenik.

Schwefel und Arsenik.

1144. Schwefel und Arsenik kann man in jedem Verhältnifs zusammenschmelzen. Vier Verbindungen kann man rein darstellen.

Das Realgar, AsS^2.

Indisches Weifsfeuer.

Das Realgar kommt in der Natur krystallisirt vor. Man erhält es künstlich, wenn man Arsenik und Schwefel zusammenschmilzt; es ist durchsichtig und rubinroth, und destillirt unverändert über. Das indische Weifsfeuer besteht aus einem Gemenge von 24 Th. Salpeter, 7 Th. Schwefelblumen und 2 Th. Realgar; beim Abbrennen giebt es das intensivste weifse Licht. Das Realgar entspricht einer Oxydationsstufe, welche 2 Atome Sauerstoff enthält, und die noch nicht dargestellt worden ist. Digerirt man das Realgar mit einer Auflösung von Kali, so bleibt ein brauner Körper zurück, welcher wahrscheinlich eine noch niedrigere Schwefelungsstufe des Arseniks ist.

Auripigment, AsS^3.

Auripigment kommt schön krystallisirt in der Natur vor. Man erhält es durch Zusammenschmelzen von Arsenik und Schwefel, und auf nassem Wege, wenn man eine Auflösung von arsenichter Säure in Wasser mit Schwefelwasserstoff fällt; bei dieser Fällung wird zuerst die Flüssigkeit schön gelb gefärbt, indem Schwefelarsenik aufgelöst bleibt, welches sich aber beim Zusatz von Chlorwasserstoffsäure ausscheidet. Das Auripigment schmilzt, wenn es erhitzt wird, und sublimirt sich bei höherer Temperatur unverändert. Beim Zutritt der Luft erhitzt, oxydirt es sich zu schweflichter und arsenichter Säure;

ein Geruch nach Knoblauch ist beim Erhitzen desselben demnach nicht zu bemerken. In Säuren ist es unlöslich; von Salpetersäure wird es oxydirt.

Arseniksulphid, $As S^5$.

Arseniksulphid. Setzt man zu einer Auflösung von Natrium-Arseniksulphid Schwefelsäure hinzu, so fällt Arseniksulphid als gelbes Pulver nieder. Leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff in eine concentrirte wässerige Arseniksäure, so scheidet sich derselbe Körper aus. Erhitzt, schmilzt es. Die geschmolzene Masse ist beim Erkalten durchsichtig, gelbroth und nicht krystallisirt. Bei einer erhöhten Temperatur destillirt es unverändert über. Da man durch Alkohol Schwefel aus dieser Verbindung ausziehen kann, so könnte man dadurch veranlafst werden, sie als ein Gemenge von Schwefel und Auripigment anzusehen; auf jeden Fall existirt sie in Verbindung mit Schwefelbasen.

1145. Da die Arseniksäure nur nach sehr langer Einwirkung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird, die arsenichte Säure dagegen leicht und schnell, so reducirt man zuerst die Arseniksäure zu arsenichter Säure, indem man die Lösung von Arseniksäure mit schweflichter Säure im Ueberschufs versetzt und sie erwärmt, bis die überschüssige schweflichte Säure entfernt ist, alsdann leitet man Schwefelwasserstoff hinein.

Arseniksupersulphid, $As S^9$.

1146. Arseniksupersulphid. Versetzt man eine Auflösung von Natrium-Arseniksulphid mit Alkohol, und destillirt die Hälfte der filtrirten Auflösung ab, so sondern sich beim Erkalten derselben gelbe Krystallschuppen aus, welche aus Arseniksupersulphid, $As S^9$, und etwas Schwefelnatrium bestehen.

Verbindungen des Arseniksulphids mit Schwefelkalium,

1147. Realgar, Auripigment und das Arseniksulphid verbinden sich mit Schwefelmetallen. Die Verbindungen des Arseniksulphids sind die ausgezeichnetsten. Mit Schwefelkalium geht das Sulphid vier verschiedene Verbindungen ein; mit Schwefelnatrium drei. Die Arseniksulphidverbindungen erhält man, wenn man in die

Auflösung eines arseniksauren Salzes so lange Schwefelwasserstoff leitet, als dieses noch einwirkt. Neutrales arseniksaures Natron wird dadurch in neutrales Natrium-Arseniksulphid, $2NaS + AsS^5$, umgeändert. Am besten krystallisirt die Verbindung, in welcher der Schwefel des Schwefelnatriums zu dem des Arseniksulphids sich wie 3 : 5 verhält. Man erhält sie, indem man Schwefelnatrium mit Auripigment und so viel Schwefel, als es bedarf, um Arseniksulphid zu bilden, digerirt, und die Auflösung zur Krystallisation abdampft. Beim Erkalten schiefst sie in grofsen, etwas gelblich gefärbten Krystallen, $3NaS + AsS^5 + 15\dot{\dot{H}}$, an, welche an der Luft sich nicht verändern, erhitzt, zuerst ihr Krystallisationswasser abgeben, und dann zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen. Die erkaltete Masse löst sich in Wasser wieder auf. Ein entsprechendes Ammoniaksalz erhält man, wenn man Arseniksulphid in Schwefelwasserstoff-Ammoniak auflöst und zu der erhitzten Auflösung heifsen Alkohol hinzusetzt, beim Erkalten derselben in Krystallen. Ammoniak löst Auripigment auf, indem sich dabei eine Verbindung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak mit Auripigment und arsenichtsaures Ammoniak bilden.

mit Schwefelnatrium,

mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Das neutrale Barium-, Calcium- und Magnesium-Arseniksulphid sind in Wasser leicht löslich; auch die Manganverbindung ist in Wasser löslich. Fällt man mit der Auflösung der krystallisirten Natriumverbindung verschiedene Metallsalze, z. B. die des Kupferoxyds, des Bleioxyds, so erhält man Niederschläge, welche Kupfer- und Blei-Arseniksulphid sind.

Chlorarsenik, $AsGl^3$.

1148. Destillirt man 1 Th. Arsenik mit 6 Th. Quecksilberchlorid, oder übergiefst man 1 Th. arsenichte Säure mit 10 Th. Schwefelsäure, und wirft geschmolzenes Kochsalz in das erwärmte Gemenge, so geht die Chlorverbindung über. Sie kocht bei 132°. Das spec. Gewicht ihres Gases ist zu 6,3 gefunden worden. Mit Wasser übergossen, zerlegt sie sich in arsenichte Säure und Chlor-

wasserstoffsäure; es besteht demnach 1 Maafs der gas förmigen Verbindung aus $\frac{1}{4}$ Maafs Arsenikgas und $1\frac{1}{2}$ Maafs Chlorgas.

1149. **Bromarsenik** erhält man, wenn man zu Brom so lange Arsenik hinzusetzt, als sich noch etwas damit verbindet, was unter Feuererscheinung Statt findet, und die Verbindung destillirt; es kocht bei 220° und wird bei ungefähr +22° flüssig.

Bromarsenik, $ArBr^3$.

1150. **Jodarsenik** bildet sich, wenn man Jod und Arsenik zusammenschmilzt; durch Sublimation erhält man es rein in ziegelrothen glänzenden Krystallen. Das spec. Gewicht in der gasförmigen Verbindung ist 15,6; 1 Maafs enthält demnach $\frac{1}{4}$ Maafs Arsenikgas und $1\frac{1}{2}$ Maafs Jodgas.

Jodarsenik, AsJ^3.

1151. **Fluorarsenik.** Destillirt man 5 Th. Flufsspath und 4 Th. arsenichte Säure, welche man innig mit einander mengt, mit 10 Th. Schwefelsäure, so geht Fluorarsenik über, welches bei 63° kocht, farblos und dünnflüssig ist, und ein spec. Gewicht von 2,73 hat. Mit Glas zersetzt es sich in Fluorkiesel und arsenichte Säure; mit Ammoniak verbindet es sich zu einem festen Körper, welcher sich unverändert sublimiren läfst.

Fluorarsenik, AsF^3.

1152. Gegen die Metalle verhält sich das Arsenik, wie der Phosphor, doch kann man die Arsenikverbindungen leichter darstellen, als die des Phosphors, weil das Arsenik weniger flüchtig ist. Man erhält sie, indem man entweder ein arseniksaures Salz mit Kohle reducirt, oder Arsenik und das Metall zusammen erhitzt, wobei bei vielen Metallen Lichtentwickelung Statt findet. Arsenikkalium oder Arseniknatrium zersetzen sich mit Wasser zu Kali oder Natron und Arsenikwasserstoffgas, welches entweicht, indem braune Flocken sich ausscheiden.

Arseniklegirungen.

1153. **Kakodyloxyd.** Unterwirft man gleiche Theile trocknes essigsaures Kali und arsenichte Säure der Destillation in einer Retorte, an welcher man luftdicht eine Vorlage anpafst, die mit einem Entbindungsrohre, welches die

Das Kakodyloxyd (Alkarsin). Darstellung.

sich entwickelnden Gasarten in's Freie abführt, versehen ist; so erhält man in der Vorlage drei Schichten, wovon die mittlere, welche wie ein braunes Oel aussieht, das Kakodyloxyd enthält. Da dieses an der Luft sich entzündet, so läfst man es, vermittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers, in eine Flasche, auf deren Boden ausgekochtes Wasser befindlich ist, fliefsen. Man löst es darauf in Alkohol auf, und versetzt die Auflösung mit Wasser; das Kakodyloxyd, welches sich ausscheidet, wird, nachdem man die überstehende Flüssigkeit bis auf eine dünne Schicht entfernt und das Gefäfs mit Wasserstoffgas gefüllt hat, durch hineingelegte Stücke von Chlorcalcium vom Wasser befreit, und dann in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparat für sich destillirt. Es ist ein dünnflüssiger, farbloser Körper von 1,46 specifischem Gewicht. Es riecht sehr intensiv, ungefähr wie Arsenikwasserstoffgas, ist sehr giftig, löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether auf; unter — 23° wird es fest, bei ungefähr 150° kocht es. Es besteht aus C^4H^6AsO, und bildet sich demnach, indem 2 Atome essigsaures Kali und 2 Atome arsenichte Säure sich in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Kakodyloxyd zerlegen, $2.(C^4H^3O^3)$ u. $\ddot{A}s = 4\ddot{C}$ u. C^4H^6AsO. Das Gas desselben hat ein specifisches Gewicht von 7,8, durch einen Versuch wurde 7,56 gefunden; es ist demnach 1 Maafs Kakodyloxydgas

Eigenschaften.

Zusammensetzung.

$= 2$ M. Kstg., 6 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Arsenikg., $\frac{1}{2}$ M. Sstg.

Das Kakodyloxyd löst Phosphor und Schwefel auf; durch Chlor, Brom und erwärmte oder concentrirte Salpetersäure wird es rasch zersetzt. Gegen Säuren verhält es sich wie eine Basis. Mit concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure verbindet es sich, wenn man es damit digerirt, zu einer sauer reagirenden, in Wasser leicht löslichen, krystallisirbaren Verbindung, die an der Luft schnell zerfliefst.

Schwefelsaures Kakodyloxyd.

Verbindungen des Kakodyloxyds.

1154. Versetzt man eine verdünnte alkoholische Auflösung von Kakodyloxyd mit einer verdünnten Quecksilber-

chloridlösung, so scheidet sich als weifser Niederschlag eine Verbindung von Quecksilberchlorid mit Kakodyloxyd aus, welche man durch Auspressen zwischen Papier, wiederholtes Auflösen in heifsem Wasser und Krystallisiren rein erhält. Sie ist in ungefähr 30 Th. kochendem und in 100 Th. kaltem Wasser löslich; bei langsamer Erkaltung der warmen Auflösung erhält man sie in Krystallen, beim Fällen als ein weifses krystallinisches Pulver; sie ist geruchlos. Kali scheidet daraus Quecksilberoxyd aus, und Jodwasserstoffsäure bildet damit Jodquecksilber und Jodkakodyl; sie besteht aus $C^4 H^6 As O + 2. Hg Cl$.

mit Quecksilberchlorid.

1155. Auf dieselbe Weise erhält man Quecksilberbromid-Kakodyloxyd; es ist gleichfalls krystallinisch und ist der Quecksilberchloridverbindung sehr ähnlich.

mit Quecksilberbromid.

1156. Salpetersaures Silberoxyd bringt in einer verdünnten Auflösung von Kakodyloxyd in Salpetersäure einen weifsen, krystallinisch körnigen Niederschlag hervor, welcher auf 1 Atom salpetersaures Silberoxyd 3 Atome Kakodyloxyd enthält, $3.(C^4 H^6 As O) + \dot{A}g \ddot{\ddot{N}}$.

mit salpetersaurem Silberoxyd.

1157. Parakakodyloxyd. Beim Zutritt der Luft erhitzt das Kakodyloxyd sich schnell und entzündet sich, indem es sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet. Läfst man Kakodyloxyd sich beim Zutritt der Luft so langsam oxydiren, dafs die Temperatur unbedeutend steigt, so erhält man eine dickflüssige, mit Krystallen von Kakodylsäure angefüllte Flüssigkeit, die sich in wenig Wasser auflöst, bei gröfserer Verdünnung aber in einen ölartigen Körper, Parakakodyloxyd, welches sich aussondert, und in Kakodylsäure, die sich auflöst, zerfällt. Unterwirft man dagegen die Flüssigkeit der Destillation, so geht bei 120° das Parakakodyloxyd als ölartiger Körper über. Unterbricht man die Destillation bei 135°, so bleibt Kakodylsäure zurück, die man durch Pressen zwischen Papier rein erhält. Das Parakakodyloxyd erhält man rein, indem man es mit Baryterde stehen läfst und destillirt. Es ist schwer in

Parakakodyloxyd.

Wasser löslich, raucht nicht an der Luft, oxydirt sich nur schwierig und ohne merkliche Erhitzung zu Kakodylsäure. Es ist ganz so zusammengesetzt und giebt dieselben Verbindungen, mit Wasserstoffsäuren z. B. behandelt, wie das Kakodyloxyd.

Kakodylsäure (Alkargen).

1168. Kakodylsäure. Setzt man zu Kakodyloxyd, welches man mit Wasser übergiefst, Quecksilberoxyd hinzu, so wird dieses reducirt unter bedeutender Temperaturentwickelung, indem Kakodylsäure sich bildet. Man setzt so viel Quecksilberoxyd hinzu, bis der Geruch nach Kakodyloxyd verschwunden ist und sich etwas kakodylsaures Quecksilberoxyd gebildet hat, aus welchem durch Zusatz von Kakokyloxyd das Quecksilber ausgeschieden wird. Durch Abdampfen und Auflösen in Alkohol erhält man die Kakodylsäure rein und in bestimmbaren farblosen Krystallen, $C^4H^7AsO^4$, die an feuchter Luft zerfliefsen. Sie ist geruchlos, schmeckt und reagirt schwach säuerlich, bei 200° schmilzt sie, giebt kein Wasser ab und zersetzt sich nicht, jenseits dieser Temperatur aber wird sie völlig zersetzt. Gegen Basen verhält sie sich als eine schwache Säure, damit verbunden, giebt sie 1 Atom Wasser ab. Weder rauchende Salpetersäure, noch Salpetersalzsäure verändern sie, man kann sie damit kochen, ohne dafs Wasserstoff oder Arsenik dadurch oxydirt werden, und dies ist unstreitig auch der Grund, weshalb sie bei dem grofsen Arsenikgehalt nicht im mindesten giftig wirkt. Durch Wasserstoff, schwefelsaures Eisenoxydul und schweflichte Säure wird sie nicht reducirt, phosphorichte Säure entwickelt aus ihr Kakodyloxyd, Zink ebenfalls, indem sich kakodylsaures Zinkoxyd bildet. Eine saure Zinnchlorürlösung giebt damit Zinnchlorid und Kakodylchlorür, gasförmiges Jodwasserstoff Wasser, Jodkakodyl und Jod, Bromwasserstoff Wasser, Bromkakodyl und Brom, Schwefelwasserstoff Wasser, Schwefelkakodyl und Schwefel.

Eigenschaften.

1159. Dampft man Kakodylsäure mit einem Ueberschufs von Silberoxyd zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol in der Wärme aus, so scheidet sich beim Erkalten kakodylsaures Silberoxyd in langen, zarten Nadeln aus, $\dot{A}g + C^4 H^6 As O^3$, die in jedem Verhältnifs in Wasser löslich sind. Nimmt man statt Silberoxyd kohlensaures Silberoxyd und zieht die Masse mit Wasser aus, so erhält man aus der Auflösung ein in undeutlichen Nadeln krystallisirendes Salz, $\dot{A}g + 2\dot{H} + 3. C^4 H^6 As O^3$. Vermischt man alkoholische Lösungen von Kakodylsäure und salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich zuerst neutrales kakodylsaures Silberoxyd in grofsen Nadeln aus, die sich schnell in perlmutterglänzende Schüppchen, $\dot{A}g C^4 H^6 As O^3 + \dot{A}g \ddot{\ddot{N}}$, umändern.

Kakodylsaure Salze.

1160. Kakodylchlorür. Durch Destillation von Quecksilberchlorid-Kakodyloxyd mit sehr concentrirter Salzsäure erhält man das Kakodylchlorür am leichtesten. Das Product trocknet man über Chlorcalcium und Aetzkalk, und destillirt es darauf. Es ist klar, farblos, ätherartig, schwerer als Wasser, worin es sich nicht merklich auflöst, in Aether ist es gleichfalls unlöslich, in Alkohol jedoch in jedem Verhältnifs löslich; bei -45° wird es noch nicht fest, etwas über 100° kocht es, das Gas desselben entzündet sich an der Luft; durch die Silbersalze läfst sich das Chlor daraus vollständig abscheiden: Schwefelsäure und Phosphorsäure entwickeln damit Chlorwasserstoff; schwache Säuren wirken nicht darauf ein; trockne Kalkerde und Baryterde zerlegen es nicht; eine alkoholische Kaliauflösung bewirkt eine Zersetzung, wobei Chlorkalium und eine besondere Verbindung sich bilden.

Kakodylchlorür.

Eigenschaften.

Es besteht aus $C^4 H^6 As Cl$; das spec. Gewicht desselben im gasförmigen Zustande beträgt 4,86, demnach ist
1 M. Kakodylchlorürgas
$= 1$ M. Kg., 3 M. Wstg., $\frac{1}{4}$ M. Arsenikg., $\frac{1}{2}$ M. Chlg.

Zusammensetzung.

Kakodylchlorürhydrat. Leitet man trocknes Chlorwasserstoff zu Kakodyloxyd, so theilt sich die erhaltene Verbindung in zwei Schichten, wovon die obere Kakodylchlorür, die untere dickflüssige und zähe Kakodylchlorürhydrat ist.

Kakodylsuperchlorid. 1161. Kakodylsuperchlorid. Leitet man zu trockner Kakodylsäure Chlorwasserstoff, so findet eine heftige Einwirkung Statt, und man erhält zuletzt eine Flüssigkeit, aus welcher grofse Krystallblättchen sich aussondern. Wasser entwickelt sich dabei nicht, weil jede Erwärmung, um keine Zersetzung herbeizuführen, verhütet werden mufs. Die Flüssigkeit besteht sehr wahrscheinlich aus Kakodylsuperchlorid und Wasser. Löst man Kakodylsäure in sehr concentrirter Salzsäure auf, und dampft die Lösung im luftleeren Raum über Kalk und Schwefelsäure ab, so erhält man eine breiartige Masse blättriger Krystalle, $2.(C^4 H^6 As O^3) + (C^4 H^6 As Cl^2 + 6\dot{H})$, die man durch Pressen zwischen Druckpapier ziemlich rein erhalten kann. An der Luft zerfliefsen sie sehr schnell, noch unter 100° schmelzen sie und zerlegen sich dabei. Wird eine Lösung von Kakodylsäure in Salzsäure abgedampft, oder leitet man, ohne abzukühlen, zu Kakodylsäure Chlorwasserstoff, so entwickelt sich ein farbloses und geruchloses Gas, Chlorwasserstoffholzätherin $3.(C^2 H^2 H Cl)$, eine ölartige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, $2.(C^4 H^6 As O^3) + 3.(C^4 H^6 As Cl^2)$, geht über, welche sehr intensiv auf die Geruchsorgane wirkt und rasch Sauerstoff aus der Luft anzieht, und arsenichte Säure, $1\frac{1}{2}\dddot{A}s$, bleibt zurück.

Verbindung desselben mit Kakodylsäure,

mit Quecksilberoxyd. Vermischt man alkoholische Auflösungen von Kakodylsäure und Quecksilberchlorid, so scheiden sich perlmutterglänzende Schüppchen aus, $2\dot{H}g + C^4 H^6 As Cl^3 + \dot{H}$, welche in allen Verhältnissen in Wasser löslich sind.

Kakodyljodür. 1162. Kakodyljodür. Destillirt man concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Kakodyloxyd, so erhält

man eine ölartige Flüssigkeit; aus der sich beim Erkalten Krystalle aussondern; die Flüssigkeit, welche Kakodyljodür ist, giefst man von den Krystallen ab, destillirt sie noch einmal mit Jodwasserstoffsäure, läfst sie über Kalk und Chlorcalcium stehen, und destillirt sie beim Ausschlufs der Luft. Das Kakodyljodür ist dickflüssig, bei — 10° noch nicht fest, kocht jenseits 100°, das Gas desselben ist gelb gefärbt; es besteht aus $C^4 H^6 As J$.

Kakodylbromür.

1163. Das Kakodylbromür wird wie das Kakodylchlorür dargestellt. Es ist eine an der Luft nicht rauchende, gelbe Flüssigkeit, die die gröfste Uebereinstimmung in ihren Eigenschaften mit dem Kakodylchlorür zeigt.

Kakodylsuperbromid.

1164. Kakodylsuperbromid. Löst man Kakodylsäure in concentrirter wässeriger Bromwasserstoffsäure auf und dampft die sauer reagirende Flüssigkeit bei 0° über Schwefelsäure und Kalkerde unter der Glocke der Luftpumpe ab, so erhält man eine farblose, syrupsdicke, geruchlose Flüssigkeit, $C^4 H^6 As Br^3 + 3.(C^4 H^6 As O^3) + 12\dot{H}$, die vollkommen neutral reagirt, in der also kein freies Bromwasserstoff enthalten ist. Erst bei der Verdünnung mit Wasser reagirt sie stark sauer. Beim schwachen Erhitzen erleidet dieser Körper dieselbe Zersetzung, wie die entsprechende Chlorverbindung, indem Bromwasserstoffholzätherin entweicht, Kakodylsäure mit Kakodylbromid (Kakodylbromür?) verbunden, übergeht, und arsenichte Säure zurückbleibt.

Kakodylfluorür.

1165. Das Kakodylfluorür wird wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten. Es ist flüssig, farblos, in Wasser unlöslich und zersetzt das Glas.

Kakodylsuperfluorid.

1166. Kakodylsuperfluorid. Kakodylsäure löst sich unter Erhitzen in concentrirter Fluorwasserstoffsäure auf. Verjagt man durch Verdampfen im Wasserbade die überschüssige Fluorwasserstoffsäure, so scheiden sich beim

Erkalten der Flüssigkeit prismatische, durchsichtige Krystalle, $2.(C^4H^6AsF^3)+C^4H^6AsO^3+3\dot{H}$, aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, an der Luft zerfliefsen, das Glas angreifen, erhitzt zuerst schmelzen und dann sich zersetzen, wobei jedoch kein Fluorwasserstoffholzätherin sich zu bilden scheint.

Verbindungen von Kakodyloxyd mit Kakodylchlorür,

1167. Behandelt man Kakodylchlorür mit Wasser, so wird ein Theil desselben zerlegt, und es bildet sich eine Verbindung von 1 Atom Kakodyloxyd mit 3 Atomen Kakodylchlorür, oder, da das spec. Gewicht derselben im gasförmigen Zustand 5,35 beträgt, von 3 Maafs Kakodylchlorürgas und 1 Maafs Kakodyloxydgas, welche sich ohne Verdichtung verbinden. Sie kocht bei 109° und ist dem Kakodylchlorür sehr ähnlich.

mit Kakodylbromür,

Auf dieselbe Weise wird eine Verbindung von Kakodylbromür und Kakodyloxyd von ähnlichen Eigenschaften und einer analogen Zusammensetzung erhalten.

mit Kakodyljodür.

Die Krystalle, welche man bei der Darstellung des Kakodyljodürs (s. §. 1162.) erhält, bestehen aus einer Verbindung von Kakodyloxyd mit Kakodyljodür, welche in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich ist, aus der alkoholischen Flüssigkeit kann man sie in schönen Krystallen erhalten und dadurch rein darstellen. Versetzt man Kakodyloxyd mit Kakodyljodür, so lösen sich beide gegenseitig auf; setzt man ein wenig Wasser zu der Auflösung hinzu, so bildet sich sogleich derselbe feste Körper. Digerirt man diese Verbindung mit Jodwasserstoffsäure, so ändert sie sich nicht in Kakodyljodür um.

Kakodylchlorür-Kupferchlorür.

1168. Von den Doppelverbindungen, welche das Kakodylchlorür bildet, ist bisher nur eine Verbindung, nämlich mit Kupferchlorür, rein dargestellt und untersucht worden; man erhält sie, wenn man zu einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure Kakodyloxyd hinzusetzt; sie bildet ein weifses, körniges Pulver, welches an der Luft und durch Kochen mit Wasser sich zersetzt; es besteht aus $C^4H^6AsCl+CuCl$.

1169. Versetzt man Platinchlorid mit Kakodylchlorür, so erhält man einen ziegelrothen Niederschlag, welcher wahrscheinlich eine Doppelverbindung ist; wird dieser mit Wasser gekocht, so löst er sich darin auf, die Auflösung ist farblos und weder das Platin noch das Kakodyl sind mit den gewöhnlichen Mitteln darin zu erkennen; beim Abdampfen derselben erhält man farblose, nadelförmige Krystalle. Dieser Körper verhält sich wie eine Basis gegen Säuren, den früher erwähnten Platinverbindungen (s. oben §. 839 fl.) analog. Die Untersuchung desselben, die noch nicht bekannt gemacht worden, ist eben so wichtig für die Zusammensetzung der Kakodylverbindungen, als für die der organischen Basen.

Kakodylchlorür und Platinchlorid vereinigen sich zu einer Basis.

1170. **Kakodylsulphür.** Destillirt man Kakodylchlorür mit Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium, so entweicht zuerst Schwefelwasserstoff, mit den Wasserdämpfen geht nachher Kakodylsulphür über und Chlorbarium bleibt zurück; das Wasser und den Schwefelwasserstoff entfernt man vom Kakodylsulphür durch Chlorcalcium und kohlensaures Bleioxyd und dann unterwirft man es der Destillation beim Abschlufs der Luft. Es bildet eine farblose, klare Flüssigkeit, welche an der Luft nicht raucht, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich ist. Es wird durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt, indem Kakodylchlorür, und durch Schwefelsäure und Phosphorsäure, indem schwefelsaures oder phosphorsaures Kakodyloxyd und Schwefelwasserstoff sich bilden; Essigsäure und kohlensaures Bleioxyd zerlegen es nicht.

Kakodylsulphür.

Eigenschaften.

Es besteht aus $C^4 H^6 AsS$. Das spec. Gewicht der gasförmigen Substanz wurde zu 7,72 gefunden; es ist unstreitig 8,39 und dann ist 1 M. Kakodylsulphürgas

$= 2$ M. Kstg., 6 M. Wstg., $\frac{1}{2}$ M. Arsg., $\frac{1}{6}$ M. Schwfg.

Zusammensetzung.

1171. **Kakodylsuphid.** Setzt man zu dem Kakodylsulphür ungefähr $\frac{2}{17}$ seines Gewichts Schwefel hinzu, so bildet sich eine höhere Schwefelungsstufe, welche man

Kakodylsulphid.

in absolutem Alkohol auflöst, bei einer Temperatur von 40° erhält und so lange mit Wasser versetzt, bis sich Krystalle ausscheiden. Bei 50° schmelzen die Krystalle zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim langsamen Abkühlen grofse Tafeln bildet, stärker erhitzt, zerlegen sie sich in Schwefel und Sulphür. Sie bestehen aus $C^4H^6AsS^2$. Oxydirt sich das Sulphür an der Luft, so verwandelt es sich in das Sulphid und in Kakodylsäure ($2 . C^4H^6AsS$, $\dot{H}$ und $O^3 = C^4H^6AsS^2$ und $C^4H^7AsO^4$). Leitet man Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Auflösung von Kakodylsäure, so scheidet sich Schwefel aus und Kakodylsulphid bildet sich ($C^4H^7AsO^4$ und $3HS = C^4H^6AsS^2$, S und $4\dot{H}$). Durch Quecksilber wird die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, unter Erhitzen verbinden sich Schwefelquecksilber und Kakodylsulphür, bei einer Temperatur von 200° giebt auch dieses seinen Schwefel an das Quecksilber ab, indem Kakodyl sich abscheidet.

Kakodylsupersulphid

1172. **Kakodylsupersulphid.** Versetzt man eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit einer alkoholischen Lösung von Kakodylsulphid, so scheiden sich kleine, weifse Schüppchen aus, $PbS + C^4H^6AsS^3$, welche durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Mit Schwefelgold, Schwefelkupfer und Schwefelwismuth erhält man nach denselben Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen, die dafür sprechen können, dafs das Kakodylsulphid aus Kakodylsulphür und Kakodylsupersulphid, der Kakodylsäure entsprechend, besteht. Diese Verbindung ist jedoch bis jetzt noch nicht rein dargestellt.

verbindet sich mit Schwefelmetallen.

Kakodylselenür.

1176. **Kakodylselenür** erhält man, wenn man Selennatrium mit Kakodylchlorür der Destillation unterwirft und wie bei der Darstellung des Kakodylsulphürs verfährt. Es hat ähnliche Eigenschaften wie die Schwefelverbindung, ist weniger flüchtig und verhält sich gegen die Auflösungen der Metalloxyde wie die löslichen Selenmetalle; mit essigsaurem Bleioxyd erhält man z. B. Selenblei und essigsaures Kakodyloxyd.

Kakodyl-cyanür.

1174. Kakodylcyanür erhält man am leichtesten, wenn man Cyanquecksilber mit Kakodyloxyd der Destillation unterwirft; es bildet sich dabei Quecksilberoxyd, welches seinen Sauerstoff an einen Theil des Kakodyloxyds abgiebt, und Kakodylcyanür, welches mit den Wasserdämpfen übergeht und sich unter dem Wasser als eine ölartige Schicht ansammelt, die beim Erkalten zu grofsen Krystallen erstarrt. Die Krystalle reinigt man durch Pressen zwischen Papier, durch Destillation über Baryt und durch Umschmelzen, indem man die Flüssigkeit von dem zuerst Erstarrten abgiefst. Ueber 32,5° ist das Kakodylcyanür flüssig, bei dieser Temperatur erstarrt es zu einem Haufwerk von grofsen, glänzenden Krystallen, die man durch Sublimation noch schöner und gröfser erhalten kann. Es kocht bei 140°. In Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es oxydirt sich leicht an der Luft. Mit Silberoxydauflösung giebt es Cyansilber. Es gehört zu den giftigsten Substanzen. Es besteht aus $C^4 H^6 As Cy$; das specifische Gewicht desselben im gasförmigen Zustand beträgt 4,547; demnach ist 1 M. Kakodylcyanürgas

Eigenschaften.

$= 1$ M. Kstg., 3 M. Wstg., $\frac{1}{4}$ M. Arsg., $\frac{1}{2}$ M. Cyang.

Kakodyl.

1175. Kakodyl. Läfst man Zink, am besten dünnes Zinkblech, dessen Oberfläche man gereinigt hat, auf Kakodylchlorür beim Ausschlufs der Luft und unter Erwärmung einwirken, so löst es sich ohne Gasentwickelung auf und man erhält, wenn bei einem Ueberschufs von Zink bei 100° keine Einwirkung mehr Statt findet, eine weifse, trockne Salzmasse. Versetzt man diese mit Wasser, so löst sich, wenn man sie etwas damit digerirt, das Chlorzink auf, und eine ölartige Flüssigkeit sammelt sich auf dem Boden an, welche über Aetzkalk und Chlorcalcium getrocknet und zu wiederholten Malen mit Zink digerirt und destillirt wird.

Eigenschaften.

Das reine Kakodyl, welches man auf diese Weise erhält, ist wasserhell, stark lichtbrechend, dem Kakodyloxyd sehr ähnlich, aber noch entzündlicher, als dieses; befeuchtet man einen Glasfaden damit und bringt ihn in

die Luft, so entzündet es sich sogleich. Bei ungefähr 170° kochtes, bei — 6° wird es fest und bildet grofse Krystalle.

Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Schwefel, Chlor.

Bei einem langsamen Luftzutritt bildet es starke Nebel, und oxydirt sich zu Kakodyloxyd und bei überschüssigem Sauerstoff zu Kakodylsäure. Vorsichtig in Salpetersäure gelegt, wird es dadurch zu Kakodyloxyd oxydirt. Setzt man geringe Mengen Schwefel zum Kakodyl, so bildet sich Kakodylsulphür, gröfsere Mengen, die höhere Schwefelungsstufe; auch Chlor, in Wasser gelöst, verbindet sich direct damit.

Zusammensetzung.

Das Kakodyl besteht aus C^4H^6As, das specifische Gewicht desselben im gasförmigen Zustande ist durch einen Versuch 7,101 gefunden, beträgt es 7,281, so ist 1 M. Kakodylgas = 2 M. Kohlg., 6 M. Wasstg., $\frac{1}{2}$ M. Arsenikg.

Zersetzung des Kakodyls vermittelst Chlorzink,

1176. Chlorzink wirkt als Contactsubstanz bei einer Temperatur von 200—260° auf das Kakodyl zersetzend ein; es bilden sich dabei mehrere flüssige Verbindungen von verschiedenem Kochpunkt, die flüchtigste enthält nur wenig Arsenik. Erhitzt man das Kakodyl in einem gebogenen Rohr über Quecksilber bis 500°, so scheidet das Arsenik sich aus und man erhält ein Gasgemenge, welches aus 2 Maafs Grubengas und 1 Maafs eines Kohlenwasserstoffs, welcher wie Aetherin zusammengesetzt ist, besteht.

durch Hitze.

Allgemeine Bemerkungen über die Kakodylverbindungen.

1177. Schon als Verbindungen, in welchen Arsenik mit Wasserstoff und Kohlenstoff vereinigt ist, sind diese Substanzen von Interesse. Durch die grofse Leichtigkeit aber, womit die eine Verbindung in die andere umgeändert werden kann, z. B. Kakodyloxyd in Kakodylsäure und die Säure wieder in das Oxyd, indem das Verhältnifs des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Arseniks dasselbe bleibt, sind sie für die Theorie der Zusammensetzung der organischen Verbindungen, bei denen solche Veränderungen bisher noch nicht gelungen sind, von der gröfsten Wichtigkeit. Vergleicht man sie mit den unorganischen Verbindungen, so entspricht auf dieselbe Weise wie in den Ammoniakverbindungen die Gruppe NH^4 einem Metall, in diesem die Gruppe C^4H^6As

einem Metalloïde oder einem den Metalloïden nahe stehenden Metall, wie Arsenik, und es ist sehr zweckmäfsig, so lange man über die Natur derselben nichts Weiteres weifs, sie mit einem eigenen Namen zu bezeichnen. Ob diese Gruppe dem Cyan analog anzusehen sei, was unwahrscheinlich ist, da es das erste Radical sein würde, welches aus drei Substanzen bestände, oder ob es eine Verbindung von Arsenikwasserstoff, $H^3 As$, mit einem Kohlenwasserstoff, $C^4 H^3$, ist, oder eine von dem gewöhnlichen Arsenikwasserstoff verschiedene Verbindung, $H^2 As$, mit Aetherin, $C^4 H^4$, läfst sich noch nicht entscheiden. Für letztere Ansicht spricht die Bildung von Chlorwasserstoff-Holzätherin bei Zersetzung des Kakodylsuperchlorids (s. oben §. 1161.) und des Kakodylsuperbromids (s. oben §. 1164.) und die Bildung des Grubengases u. Aetheringases beim Erhitzen des Kakodyls.

Mittel, Arsenik zu erkennen, vor dem Löthrohre,

1178. Durch den Knoblauchgeruch vor dem Löthrohr erkennt man das Arsenik. Die arsenichte Säure riecht nicht; das oxydirte Arsenik mufs man daher, mit Kohle gemengt, erhitzen. Die Verbindungen des Arseniks mit Schwefel oder mit andern Substanzen, aus denen das Arsenik nicht metallisch ausgeschieden wird, mengt man mit kohlensaurem Natron, und erhitzt das Gemenge auf der Kohle. In Auflösungen entdeckt man arsenichte Säure und Arseniksäure in geringen Mengen am besten, wenn man sie mit etwas überschüssiger Schwefel oder Salzsäure versetzt und Zink darauf einwirken läfst. In demselben Augenblick, wo das Arsenik sich auf das Zink, durch welches es aus seiner Verbindung reducirt wird, absetzt, verbindet es sich mit dem daran sich entwickelnden Wasserstoffgase und entweicht als Arsenikwasserstoffgas, mit überschüssigem Wasserstoffgase gemengt. Leitet man dies Gasgemenge durch ein rothglühendes Rohr, so wird das Arsenikwasserstoffgas zerlegt, und gleich hinter der glühenden Stelle setzt sich Arsenik metallisch im Rohre an.

vermittelst Zink und verdünnter Schwefelsäure als Arsenikwasserstoffgas.

Der Apparat.

1179. Ermittelung des Arseniks bei gerichtlichen Untersuchungen. Man wendet für genaue Versuche, z. B. für gerichtliche, dazu am

zweckmäfsigsten ein Glasrohr *a* an, welches einen Durchmesser von 1½ Zoll hat und 10 Zoll lang ist. Der engere Theil *d* des Rohres hat einen Durchmesser von 2 Linien und ist gleichfalls 10 Zoll lang. Der untere Theil des Rohres *a* ist so zusammengezogen, dafs die Oeffnung desselben nur ¼ Zoll beträgt; er mufs etwas stark im Glase sein, damit er nicht leicht zerbricht. Durch diese Oeffnung werden Zinkstücke, die man mit einem Kupfer- oder Messingdrahte unten umwickelt, hineingeschoben; den Draht windet man zuletzt zu einer Spirale, die gegen die Wände des Glasrohrs so stark federt, dafs das Zink nicht herausfällt. Das Glasrohr *d* verbindet man mittelst eines Kautschuckrohrs mit einem messingenen Rohr, das mit einem Hahne versehen ist. Ein Theil dieses Rohres geht in das Glasrohr *d* hinein, damit dieser Theil des Apparates bei der Beweglichkeit des Kautschuckrohrs eine gewisse Festigkeit erhält. Dicht am Hahn ist das Rohr genau so dick, wie das Glasrohr, damit das Kautschuckrohr gut luftdicht schliefst. An der andern Seite des Hahnes ist ein kurzes messingenes Rohr rechtwinklig angeschroben, welches mit einem horizontalen 8 Zoll langen Glasrohr, und dieses mit einem andern, unter einem rechten Winkel gebogenen vermittelst Kautschuckröhren verbunden wird. Das horizontale Rohr ruht auf einem Ringe über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge und das offene Ende des gebogenen Rohres geht unter Wasser. Das Glasrohr stellt man in einen Cylinder, der etwas weniger als doppelt so hoch wie der weitere Theil *a* desselben ist und giefst, indem man den Hahn öffnet, ehe man das horizontale Glasrohr mit dem Hahn verbindet, so viel von der zu untersuchenden, mit Schwefelsäure versetzten Flüssigkeit

in den Cylinder, bis sie etwas in das enge Rohr *d* hineinsteigt; dann verschliefst man denHahn und verbindet die einzelnen Theile mit einander. So lange die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung ist, entwickelt sich Wasserstoffgas, welches die Flüssigkeit aus dem Rohr in den Cylinder in die Höhe drückt; hat sich Schaum gebildet, welches fast immer der Fall ist, so wartet man so lange, bis er zusammengefallen ist; auch indem man das Rohr hin- und herbewegt, wodurch die Zinkstücke gegen den Schaum schlagen, kann man ihn leicht fortschaffen. Das Rohr erhitzt man zuerst bis zum Glühen, dann öffnet man den Hahn, jedoch nur um so viel, dafs eine Blase langsam nach der andern von der Oeffnung des rechtwinkligen Glasrohres sich entwickelt. Beschleunigt man die Entwickelung, so wird man sogleich bemerken, dafs Arsenik mechanisch mit fortgerissen wird. Wenn die Flüssigkeit oder auch etwa gebildeter Schaum wieder bis an das enge Rohr gestiegen ist, verschliefst man den Hahn und öffnet ihn wieder, wenn sich die gehörige Menge Gas gebildet hat. Wenn man zum ersten Male das Gas durchströmen läfst, erhitzt man zuerst den Theil des Rohres, welcher dem Hahn zunächst ist, doch so, dafs das Kautschuckrohr nicht dadurch leidet, und wenn sich der metallische Absatz gebildet hat, so erhitzt man diesen, indem man die Lampe etwas rückt, bis zum Glühen und fährt so fort, bis man ihn über die Mitte des Rohres getrieben hat. Hat man mit dem Durchleiten aufgehört, so ist das Rohr mit Wasserstoffgas gefüllt und mit Wasser abgesperrt und man kann alsdann in einer Atmosphäre von Wasserstoff den Absatz einer wiederholten Sublimation unterwerfen und sich vorläufig überzeugen, dafs man mit Arsenik zu thun hat. Denn Arsenik läfst sich ohne Rückstand und ohne

Das Arsenikwasserstoffgas wird durch ein rothglühendes Rohr geleitet,

der metallische Anflug

wird einer

wiederholten Sublimation unterworfen,

Verminderung von einer Stelle zur andern treiben, was beim Antimon nicht der Fall, da es viel weniger flüchtig ist. Das horizontale Glasrohr wird alsdann mit einem neuen vertauscht. Dieses erhitzt man etwas vor der Mitte, so dafs der Absatz sich in der Mitte bildet und wenn, nachdem etwa zweimal das Durchstreichen wiederholt ist, eine gehörige Menge Arsenik sich abgesetzt hat, so unterbricht man die Operation, knüpft das Rohr los und bricht es sehr nahe an der Stelle, wo das Arsenik sich angesetzt, indem man es dort mit einer Feile eingeschnitten hat, ab; mit diesem Ende stellt man es in ein Reagensgläschen, in welches man ein wenig rauchende Salpetersäure gegossen hat. Nachdem durch Unterstützung von Wärme das Arsenik zu Arseniksäure sich oxydirt hat, so läfst man die Flüssigkeit in einem grofsen Uhrglase auf dem Wasserbade verdampfen, um die Salpetersäure zu verjagen, und versetzt sie darauf mit sehr verdünntem Ammoniak, bis sie fast neutral geworden ist. Erhält man beim Zusetzen von neutralem salpetersauren Silberoxyd einen braunrothen Niederschlag, so ist in der Flüssigkeit Arseniksäure vorhanden; denn Antimonsäure und Antimonoxyd lösen sich nicht in der Flüssigkeit auf und geben keinen solchen Niederschlag. Hat sich wieder eine gehörige Masse Gas entwickelt, so befestigt man ein drittes Rohr am Apparat, welches denselben äufsern, aber einen gröfsern innern Durchmesser, von $2\frac{1}{4}$ Linien nämlich, hat, und erhitzt es, so dafs etwa 3 Zoll vom Ende der Anflug sich bildet. Wenn sich eine gehörige Menge Arsenik angesetzt hat, so nimmt man es ab, und erhitzt es, indem man es etwas geneigt hält und zwar die Stelle, wo das Arsenik sich angesetzt hat, nach unten gekehrt, mit einer einfachen Spirituslampe etwas über dem Arsenikansatz bis zur Rothglühhitze und rückt ihn allmählig in die Flamme. Durch den Luftzug, der auf diese Weise im Rohr erzeugt wird, verbrennt das Arsenik zu arsenichter Säure und setzt sich oberhalb der erhitzten Stelle als weifser krystallinischer Anflug an. Entzieht sich etwas Arsenik der Verbrennung,

mit Salpetersäure oxydirt

und mit salpetersaurem Silberoxyd geprüft;

in einer offenen Glasröhre erhitzt und

der gebildete weifse Anflug

was bei einem vorsichtigen Heitzen jedoch nicht der Fall ist, so erhitzt man die Stelle, wo es sich abgelagert hat. Der weifse Anflug mufs sich von einer Stelle zur andern, ohne vorher zu schmelzen, sublimiren lassen; wenn dieses sehr langsam geschieht, so mufs man mit der Loupe erkennen können, dafs er aus Krystallen besteht, aus deren Dimensionen, da sie wie Körner erscheinen, man schliefsen kann, dafs sie Octaëder sind, in welcher Form die arsenichte Säure gewöhnlich krystallisirt. Man bricht das Rohr nahe an der Stelle, wo der Anflug sich angesetzt hat, ab, und stellt es in ein Reagensglas, auf dessen Boden sich etwas concentrirte Salzsäure befindet, worin derselbe schnell und vollständig, wenn er damit gekocht wird, sich auflöst, und dazu fügt man alsdann eine Auflösung von Schwefelwasserstoff in Wasser, welche einen gelben Niederschlag hervorbringt.

in Salzsäure gelöst

und mit Schwefelwasserstoff versetzt.

1180. Ob die Schwefelsäure und das Zink, welches man zur Untersuchung anwendet, ganz frei von Arsenik sind, ermittelt man, indem man Zink und die mit Wasser verdünnte Schwefelsäure entweder in denselben Apparat oder in einen gewöhnlichen Wasserstoffentwickelungsapparat hineinbringt, und durch ein Rohr, welches man an einer Stelle im Rothglühen erhält, viel mehr Wasserstoff hindurchgehen läfst, als bei der Untersuchung selbst entwickelt wird. In destillirter Schwefelsäure, welche man zu diesen Versuchen anwenden mufs, pflegt sich kein Arsenik zu finden; auch im schlesischen Zink kommt selten Arsenik vor, so dafs man leicht ein Stückchen Zink erhalten kann, welches arsenikfrei ist. Sollte man kein arsenikfreies Zink erhalten können, so mufs man reines Zinkoxyd mit Kohle in einer Retorte erhitzen, wodurch es reducirt und das Zink überdestillirt wird, woraus man sich Stangen giefst.

Die Schwefelsäure, das Zink,

Filtrirt man, so mufs das Papier, welches dazu angewendet wird und mit Smalte, welche arseniksaures Kali enthält, gefärbt sein kann, auf Arsenik geprüft werden.

das Filtrirpapier und die Gefäfse

werden auf ihre Reinheit geprüft.

Eben so müssen die Glas- oder Porzellangefäfse auf dieselbe Weise, wie bei der Untersuchung selbst, mit denselben Flüssigkeiten in derselben Verdünnung und bei derselben Temperatur behandelt und dann diese auf Arsenik geprüft werden.

Untersuchung von Farben und gefärbten Gegenständen.

1181. Wenn Farben oder gefärbte Gegenstände auf ihren Arsenikgehalt zu prüfen sind, so kocht man sie mit verdünnter Schwefelsäure und bringt sie in den Apparat. Dahin gehören z. B. Anstrichfarben, wozu Scheelsches Grün, Schweinfurter Grün und andere arsenikhaltige Verbindungen verwendet worden, oder gefärbte Tapeten, Spielzeuge und ganz insbesondere bedruckte und gefärbte Zeuge, welcher letztere Punkt noch viel zu wenig berücksichtigt worden ist, da in neuerer Zeit sowohl zum Färben der Garne und Zeuge, als auch zum Bedrucken Arsenikverbindungen, besonders arsenichtsaures Chromoxyd für grüne Farben, in nicht unbedeutender Menge verwendet worden, so dafs sogar Kleidungsstücke, die in unmittelbare Berührung mit dem Körper kommen, mit solch giftigen Substanzen gefärbt worden sind.

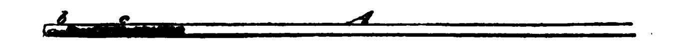
Auf den Wänden eines Zimmers, dessen Tapeten mit Arsenikfarben bedruckt sind, sind mehrere Pfunde arsenichte Säure verbreitet. Bei jedem Abstäuben der Wände und Reiben an denselben wird arsenichte Säure abgerieben und im Zimmer verbreitet. Schabt man mit einem stumpfen Instrument nur eine geringe Menge von der Farbe solcher Tapeten ab und erhitzt sie in einem Glasrohr, so erhält man einen Anflug von krystallinischer arsenichter Säure, und mit etwas Kohle gemengt, einen starken Arsenikspiegel. Am gefährlichsten und sehr verbreitet sind die Tapeten, auf denen die Farbe dick und matt aufgetragen ist und durch gelindes Reiben schon abgelöst wird. Sie werden dadurch noch gefährlicher, dafs sie in Berührung mit Papier und den Substanzen, womit sie vor dem Auftragen gemengt worden sind und mit dem Kalk der Wände sich auf eine noch nicht er-

mittelte Weise beim Feuchtwerden zersetzen, wobei ein nach Knoblauch riechender gasförmiger Körper sich entwickelt.

1182. Bei Vergiftungen und Vergiftungsversuchen sind noch einige besondere Bemerkungen zu machen.

Vergiftungen bei Menschen.

Da fast in allen Fällen die arsenichte Säure das Vergiftungsmittel ist, so gelingt es manchmal, noch ganze Stücke davon zu erlangen. Die Ueberreste von Speisen und Getränken, welche verdächtig sind, und das Ausgebrochene versetzt man, wenn sie nicht flüssig genug sind, mit Wasser und rührt sie so lange um, bis sich die schwereren Theile auf dem Boden abgesetzt haben. Diese reinigt man durch Abschlämmen mit kaltem Wasser. Einen Theil davon löst man in kochendem Wasser, einen andern in Salzsäure und einen andern in rauchender Salpetersäure auf und stellt damit die früher angeführten Versuche an; die gröbsten Bruchstücke schüttet man in ein an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr *A*, welches keinen viel gröfsern Durchmesser haben darf, als die



Bruchstücke *b*, und darauf kleine Kohlensplitter *c*. Mit einer Spirituslampe erhitzt man zuerst die Kohlensplitter bis zum Glühen und rückt allmählig mit dem Heitzen bis ans Ende des Glasrohrs vor. Indem die arsenichte Säure über die glühenden Kohlen streicht, wird sie zu Arsenik reducirt, welches sich an den obern kalten Theil des Rohres ansetzt. Das Rohr mufs ziemlich lang sein damit man das Arsenik von einer Stelle zur andern sublimiren kann.

Zuweilen soll es gelingen, kleine Stücken arsenichter Säure im Magen zu entdecken, indem diese an einigen Stellen eine Entzündung hervorgebracht haben, und die Haut des Magens sich um sie herumgelegt hat. Kann man auf diese Weise kein Arsenik entdecken, so kocht

man die verdächtigen Speisen und Getränke, das Ausgebrochene, den Inhalt des Magens und Darmkanals, welche man in kleine Stücke zerschneidet, jedes für sich, mit Wasser, zu welchem man während des Kochens etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, filtrirt und bringt jede Flüssigkeit für sich in den Apparat.

Ist die Vergiftung oder der Versuch dazu mit sehr kleinen Mengen arsenichter Säure vorgenommen, so ist hauptsächlich der Harn zu untersuchen. Diese Untersuchung ist besonders wichtig, weil solche Vergiftungen in neuerer Zeit vorgekommen und viele Personen so getödtet worden sind. Ist irgend ein Verdacht dazu vorhanden, so hat man nur den Harn der Person, bei der man eine Vergiftung vermuthet, mit etwas Schwefelsäure in den Apparat zu bringen, und man wird, wenn er gegründet sein sollte, wenigstens einen gelben Anflug erhalten, den man als Arsenik erkennen kann, zuweilen auch einen stärkern Absatz.

Findet man nach den angegebenen Methoden kein Arsenik und ist eine Veranlassung zu einer weitern Untersuchung vorhanden, so müssen auch andere Theile des Körpers, besonders das Blut, die mit Blut angefüllten Organe, die Leber, Milz und die Rückstände von der Auskochung mit verdünnter Schwefelsäure einer besondern Untersuchung unterworfen werden. Die festen Theile werden mit ungefähr $\frac{1}{4}$ ihres Gewichts Schwefelsäure, das Blut mit $\frac{1}{12}$, in einer Retorte erwärmt, bis sie sich auflösen, und dann so stark erhitzt, bis sie verkohlt sind. Dann versetzt man den Rückstand mit eben so viel Salpetersäure, als man Schwefelsäure angewandt hat, und erhitzt ihn so lange, bis alle Salpetersäure entfernt worden ist. Man zieht ihn darauf mit kochendem Wasser aus, filtrirt und bringt die Flüssigkeit in den Apparat.

Diese Verkohlung ist nicht allein nöthig, wenn die Arsenikverbindung in die Säftemasse übergegangen ist,

worin sie, wie dieses bei andern metallischen Verbindungen gleichfalls Statt findet, mit den organischen Verbindungen sich auf solche Weise vereinigt, dafs sie sich gegen Reagentien ganz anders verhält, als wenn sie frei ist, sondern auch, wenn man eine Flüssigkeit zu untersuchen hat, in welche Schwefelwasserstoff hineingeleitet worden war, oder wenn Nahrungsmittel genossen waren, durch deren Zersetzung Schwefelwasserstoff gebildet werden konnte, z. B. Kohl.

Ermittelung des Arseniks durch Schwefelwasserstoff.

1183. Nach vielfach abgeänderten Methoden hat man bei gerichtlichen Untersuchungen sich des Schwefelwasserstoffs zur Ermittelung von Arsenik bedient. Folgende Methode wird als die vollkommenste angesehen: Zwei Drittel der zu untersuchenden Substanz, und zwar zerkleinert, wenn sie aus gröberen Stücken bestand, versetzt man in einer Porzellanschale mit etwas mehr Salzsäure, als das Gewicht derselben im trocknen Zustande beträgt, und mit so viel Wasser, dafs man einen dünnen Brei erhält. Die Schale erhitzt man darauf im Wasserbade und setzt von Zeit zu Zeit chlorsaures Kali zu der heifsen Masse hinzu, bis sie hellgelb und dünnflüssig geworden ist, filtrirt dann und wäscht das ungelöst Gebliebene aus. Die Flüssigkeit dampft man auf 1 Pfund ein, reducirt die darin enthaltene Arseniksäure vermittelst schweflichter Säure zu arsenichter Säure (s. oben §. 1145.), und leitet Schwefelwasserstoff hinein. Der Niederschlag, welcher aufser Schwefelarsenik organische Substanzen enthält, wird mit rauchender Salpetersäure versetzt, im Wasserbade zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure befeuchtet und zuerst im Wasserbade, zuletzt so stark erhitzt, bis die verkohlte Masse eine bröckliche Beschaffenheit annimmt. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus, filtrirt, versetzt die durchgelaufene Flüssigkeit mit etwas Salzsäure und fällt sie mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum ausgewaschen und das darin enthaltene Schwefelarsenik in Ammoniak gelöst. Die ammoniakalische Flüssigkeit ver-

dampft man und bestimmt das Gewicht des Rückstandes, welcher Schwefelarsenik, AsS^3, ist. Aus dem Schwefelarsenik kann man das Arsenik im metallischen Zustande erhalten, wenn es mit kohlensaurem Natron und darauf mit Kohle mengt, das Gemenge in ein enges, an einem Ende zugeblasenes Glasrohr schüttet und bis zum Rothglühen erhitzt. Ein Theil des Arseniks sublimirt sich metallisch, ein anderer bleibt als Schwefelarsenik, mit Schwefelnatrium verbunden, zurück. Auch kann Schwefelarsenik mit kohlensaurem Natron gemengt, in ein kleines Glasrohr, dessen eines Ende ausgezogen ist, aber offen sein mufs, geschüttet, und dieses in die Mitte eines andern Glasrohres hineinsgechoben werden; beim Erhitzen zur Rothgluth und Hinüberleiten von Wasserstoff erhält man alsdann den metallischen Arsenikspiegel. Oder man kann das Schwefelarsenik mit kohlensaurem Kali und Cyankalium mengen, auf dieselbe Weise in das Glasrohr hineinbringen, und während man Kohlensäure darüber leitet, erhitzen.

Diese Methode, durch Schwefelwasserstoff Arsenik zu ermitteln, hat bei der Ausführung durch die zu solcher Untersuchung verpflichtete Medicinalpersonen, wegen der vielen Operationen, so grofse Schwierigkeit gefunden und einen solchen Aufwand von Zeit und Kosten verursacht, dafs die zuerst angeführte Methode den Vorzug verdient.

Vorkommen des Arseniks.

1184. Das Arsenik kommt gediegen, mit Schwefel, mit Metallen, und als Schwefelarsenik mit Schwefelmetallen verbunden, in der Natur vor. Die arsenichte Säure ist selten. Arseniksaure Salze bilden sich, wenn Luft oder lufthaltiges Wasser zu Arsenikmetallen Zutritt haben, indem diese auf eine ähnliche Weise zersetzt worden sind, wie das Schwefelblei. Viele dieser Verbindungen sind bei den Metallen, für die sie von Interesse sind, z. B. beim Kobalt, Nickel u. s. w., schon erwähnt worden. Für die Gewinnung des Arseniks ist das gediegene Arsenik, der Arsenikkies und das Arsenik-

eisen von Wichtigkeit. Das gediegene Arsenik kommt in großer Menge in Joachimsthal in Böhmen vor, aber auch an mehreren Orten auf dem sächsischen Erzgebirge und in andern Ländern. Der *Arsenikkies*, $FeAs^2 + FeS^2$, kommt, wie das gediegene Arsenik, in der metallführenden Gangformation vor, mit dem Zinnstein z. B. bei Ehrenfriedersdorf. Bei Altenburg in Schlesien wird der Gang nur für die Gewinnung desselben bebaut. Im sächsischen Erzgebirge bildet jedoch der Arsenikkies, auf ähnliche Weise wie Magnetkies und Magneteisenstein, Lager in Glimmerschiefer, und ist gleichzeitig mit demselben gebildet worden. Das Arsenikeisen (*Arsenikalkies*), $FeAs^2$, kommt im Serpentinfels bei Reichenstein vor, und ist, da es einen Bestandtheil desselben ausmacht, auch von gleichem Alter und gleicher Bildung.

Arsenikkies.

Arsenikeisen.

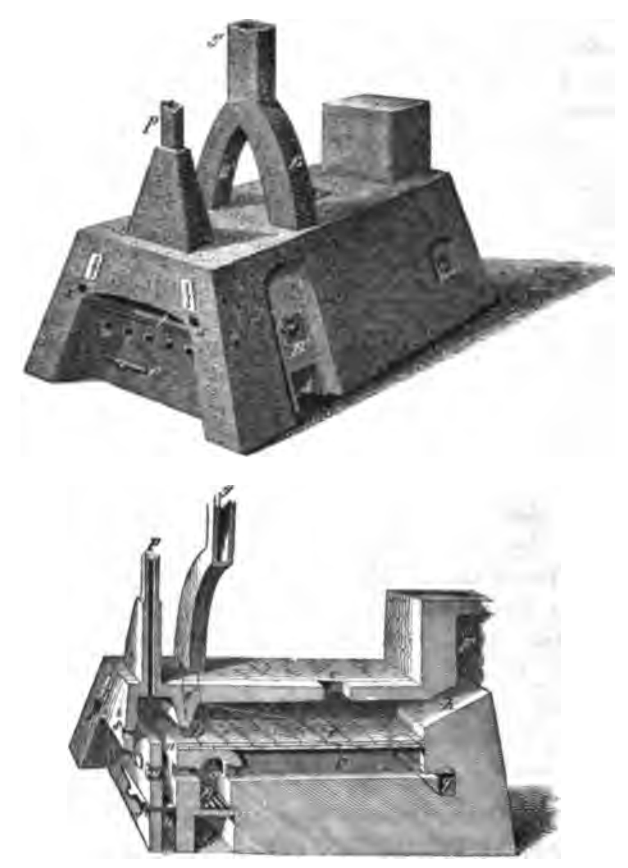
1185. Das Arsenik bringt man metallisch in den Handel, indem man reine Stücke von gediegenem Arsenik (Scherbenkobalt) aussucht, oder Arsenikkies der Destillation unterwirft, wobei der Schwefel beim Eisen zurückbleibt. Der Arsenikkies wird in thönerne Cylinder von 3 Fuſs Länge und 1 Fuſs Durchmesser, von denen mehrere nebeneinander liegen, wie in dem Wismuthsaigerofen, geschüttet. In den Cylinder schiebt man 4 Zoll tief ein zu einem Rohr zusammengerolltes Eisenblech, und über dieses eine Vorlage, in welche gleichfalls das Eisenblech 4 Zoll tief hineingeht; das Rohr erhitzt man, nachdem die Fugen verschmiert worden sind, bis zum starken Rothglühen. Wenn man etwas Kohle zum Arsenikkies hinzusetzt, so verhütet man die Bildung von arsenichter Säure, und wenn man rasch heitzt, so setzt sich das Arsenik als eine krystallinische Masse rund herum an die inneren Wände des Rohrs an, wovon man durch Aufbiegen des Bleches das Arsenik leicht trennen kann.

Gewinnung des metallischen Arseniks.

1186. Die arsenichte Säure gewinnt man häufig als Nebenprodukt bei der Röstung von Kobalt- und Zinn-

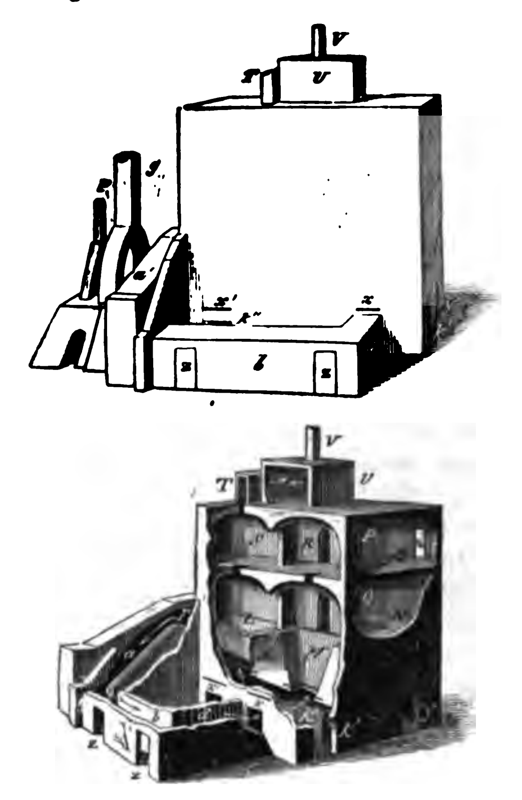
der arsenichten Säure.

erzen. Man fängt sie auf, sowohl um Vortheil durch den Verkauf zu ziehen, als auch, damit sie für die Arbeiter, so wie für die Umgegend der Hütte, nicht nachtheilig werde. Die gröfste Menge arsenichter Säure wird jedoch, ohne ein anderes Produkt dabei zu erhalten, in Schlesien gewonnen, in Reichenstein aus dem Arsenikeisen, in Altenburg aus dem Arsenikkies. Die Hütte zu Reichenstein ist am zweckmäfsigsten eingerichtet. Damit das Arsenik vollständig zu arsenichter Säure oxydirt werde, wendet man das Erz in fein vertheiltem Zustande,



als Schliech, an, indem man es durch Pochen und Schlämmen zugleich von fremden Beimengungen reinigt. Die Sohle des Ofens besteht aus einer doppelten Lage von gebrannten thönernen Platten *D*; unter diesen sind die Züge *C* angebracht, welche in den Kanal *q* sich endigen, von dem aus rechts und links die Kanäle *i*, welche die Seitenwände des Ofens erwärmen, in den Schornstein *g* führen. Durch das Brennmaterial, welches auf dem Rost *B* brennt, erhält demnach der Ofen die zur Entzündung und zum Fortbrennen des Erzes nöthige Temperatur. Das Erz wird durch die Oeffnung *e* auf die Sohle geschüttet; damit es nicht zusammenbackt, mufs vorsichtig gefeuert werden, und es mufs stets mit einer Krücke, deren Stiel auf der Rolle *l* liegt, umgerührt werden. Um den Arbeiter vor den giftigen Dämpfen zu schützen, hat der Ofen vorn einen Mantel und noch einen besonderen Schornstein *p*, durch welchen stets ein Luftzug Statt findet, der die etwa aus dem Ofen entweichenden Dämpfe wegführt. Ist die Oxydation vollendet, so wird der Schieber *f* ausgezogen, und die glühende Masse in den Schlitz *n* hineingekrückt; der Schieber wird sogleich darauf wieder zugestofsen. Durch den Schlitz fällt die glühende Masse in ein unter dem Ofen befindliches Gewölbe, worin sie durch Wasser abgelöscht wird. Durch die vordere Oeffnung strömt stets frische Luft über das erhitzte Erz. Um den Zug zu befördern, steigt die Sohle etwas. Die heifsen Luftarten strömen durch die Oeffnungen *h* und *F* in den abwärts gehenden Kanal *a*, und dann in den horizontalen *b* (s. p. 844.), in welchem sich der gröfste Theil der arsenichten Säure absetzt. Aus diesem strömen sie durch die Oeffnung *d* in den unteren Raum des Giftthurms, und daraus durch die Trichter *Z* und *M* in die durch Oeffnungen mit einander in Verbindung stehenden vier mittleren Kammern *NO*, und aus diesen in die vier oberen *PQRS*, indem eine freie Communication zwischen den Kammern, ausgenommen zwischen den Kammern *Z* und *M* und den dahinter liegenden, Statt findet, denn

die Oeffnungen in dem Boden dieser Kammern werden

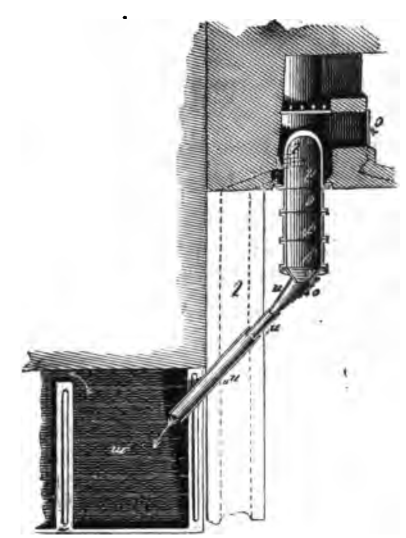


nicht verschlossen. Aus der Kammer *S* geht der Luftstrom in den Kanal *T*, aus diesem in die Kammer *U*, und dann in den Schornstein *V*. Dadurch, dafs der heifse Luftstrom sich in den weiten Kammern des Giftthurms, welche 12 Fufs lang und breit und 8 Fufs hoch sind, vertheilt, wird eine vollständige Abkühlung bewirkt, und zugleich verhindert, dafs die arsenichte Säure mechanisch fortgerissen wird, was leicht der Fall ist, wenn man lange Kanäle anwendet. Durch die Oeffnungen *Y*, *K'*, *Q'*, welche während des Brandes zugemauert werden, kann man leicht zu den Räumen, worin sich die

arsenichte Säure ansammelt, gelangen; durch die Oeffnungen, welche in dem Boden derselben angebracht sind, wird sie aus dem oberen in den unteren Raum *K* gestürzt. Gewöhnlich stehen zwei Oefen neben einander; der andere Ofen auf der hinteren Seite des Giftthurms hat alsdann seinen besonderen absteigenden und horizontalen Kanal *a* und *b*, welcher in einen, dem Raume *K* ähnlichen Raum führt, der auch mit den Kammern des Giftthurms in Verbindung steht. Wenn man den zweiten Ofen benutzt, so schiebt man die Schieber *xx'* zu.

Raffinirung der arsenichten Säure.

1187. Die arsenichte Säure erhält man auf diese Weise im fein vertheilten Zustande, als sogenanntes Arsenikmehl; um sie zu reinigen und in glasartigem Zustande zu erhalten, wird sie sublimirt. Man wendet dazu eiserne Kessel an, deren gewöhnlich vier neben einander stehen. Auf den Rand des Kessels *d* wird ein eiserner Ring *e* gestellt, und auf diesen noch zwei andere *f* und *g*; auf den dritten eine Haube *h*, und auf diese mehrere Röhren *nn'n''*, wovon die letzte *n''* in die Kammer *m* führt, mit welcher noch zwei andere in Verbindung stehen. Alle Fugen werden sorgfältig lutirt. Der Arbeiter leitet nach der Wärme der Ringe den Gang der Sublimation. Er mufs nämlich eine Temperatur zu erhalten suchen, wobei die arsenichte Säure weich wird; beim Erkalten wird sie alsdann glasig. Steigert er die Temperatur zu hoch, so erhält er in den Condensationskammern zu viel Mehl. Gegen das Ende der Sublimation untersucht er, indem



er den Schieber *o* zurückschiebt, mit einem eisernen Stabe, welchen er bis in den Kessel hinunterstöfst, ob alles Mehl sublimirt ist.

Anwendung derselben.

1188. Das Arsenikglas wird durch Abschlagen leicht von den Ringen getrennt und in ganzen Stücken in den Handel gebracht. In Schlesien und Sachsen werden an 5000 Ctr. dargestellt. Es wird zur Glasfabrikation, in der Färberei, zu einigen Malerfarben u. s. w. gebraucht; die gröfste Menge wird zur Tödtung von Ratten, Mäusen und andern schädlichen Thieren verbraucht. Andere Angaben des Verbrauchs haben sich bei näherer Untersuchung nicht bestätigt.

Gelbes,

1189. Man bereitet eine gelbe Farbe, indem man zu dem Arsenikmehl 14 p. C. Schwefel hinzusetzt, und das Gemenge auf dieselbe Weise, wie bei der Raffinirung des Mehls, der Sublimation unterwirft; sie besteht aus einem zusammengeschmolzenen Gemenge von arsenichter Säure und Schwefelarsenik, welches sich gebildet hat, indem ein Theil arsenichte Säure ihren Sauerstoff an einen Antheil Schwefel abgab und sich mit einem andern verband, $3\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}+9\mathrm{S}=2\mathrm{AsS}^{3}$, $\dddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}$ und $3\ddot{\mathrm{S}}$.

rothes Arsenikglas.

1190. Durch Destillation von Schwefelkies und Arsenikkies erhält man ein rothes Schwefelarsenik, welches, je nachdem man mehr oder weniger Schwefelkies angewandt hat, auch mehr oder weniger Schwefel enthält, und darnach lichter oder dunkler aussieht. Man schmilzt das Uebergegangene in eisernen Kesseln um, reinigt es von den Schlacken, welche sich aussondern, und setzt Arsenik, um ein dunkleres, und Schwefel, um ein helleres Roth zu erhalten, hinzu. Die schmelzende Masse giefst man in eiserne Formen.

Register.

B.

C.

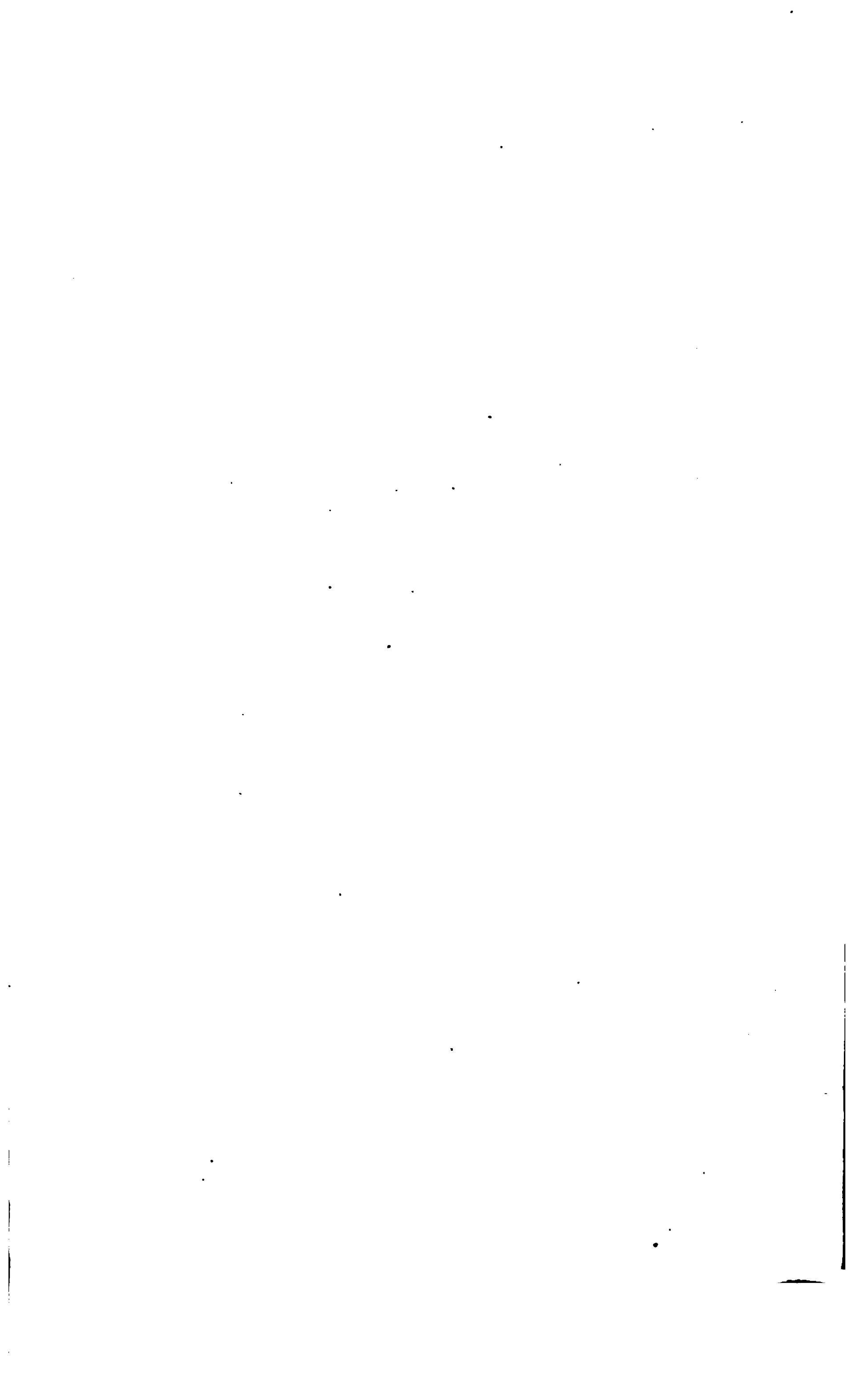
H.

L.

Q.

R.

Gedruckt bei den Gebr. Unger in Berlin.




QD 26
M58
v.2
237421
Mitscherlich



